

Die herzaktiven Glykoside aus den Samen
von *Strophanthus Ledienii Stein* und
von *Strophanthus Vanderijstii Staner*

Verkürzte Fassung der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

HEINZ FELIX LICHTI

aus Winterthur

BASEL

Buchdruckerei Birkhäuser AG.

1957



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Die herzaktiven Glykoside aus den Samen
von *Strophanthus Ledienii Stein* und
von *Strophanthus Vanderijstii Staner*

Verkürzte Fassung der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

HEINZ FELIX LICHTI

aus Winterthur



BASEL

Buchdruckerei Birkhäuser AG.

1957

Genehmigt von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *T. Reichstein* und *H. Erlenmeyer*.

Basel, den 3. Juli 1956.

Prof. Dr. *E. Wenk*,
Dekan.

Herrn *Heinz Felix Lichti* wurde von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 3. Juli 1956 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 3. Juli 1956 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

„*Die herzaktiven Glykoside aus den Samen von Strophanthus Ledenii Stein und von Strophanthus Vanderijstii Staner*“

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. in der Organisch-chemischen Anstalt der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

Die Glykoside der Samen von *Strophanthus Vanderijstii* *Staner*.

Strophanthus Vanderijstii *Staner*³⁾ ist eine seltene *Strophanthus*-Art, die bisher nur im südl. Teil des Belgischen Kongos gefunden wurde. Es darf als Glücksfall bezeichnet werden, dass P. R. *H. Callens*, Direktor des Botanischen Gartens Kisantu (Congo belge), uns im Jahre 1953 insgesamt 580 g reife Samen dieser Pflanze senden konnte⁴⁾.

P. R. *Callens* fand auf Gras Savanne bei Kizamba, haut Kwango, Province de Léopoldville (Congo belge), ein Areal, auf dem diese sonst so seltene Art reichlich vorkam. Nach seinen Angaben handelte es sich dabei um relativ kleine Pflanzen, deren oberirdische Triebe nicht über 50 cm Höhe erreichen und durch die jährlich entfalteten Brände immer wieder zerstört werden. Die unterirdischen Teile sind dagegen stark entwickelt. Die Wurzeln haben eine Länge von 1–2 Metern und liefern an verschiedenen Orten immer wieder neue Triebe. Die Pflanzen müssen einige Wochen nach Passage des Feuers bereits blühen. Fig. 1 zeigt blühende Pflanzen, Fig. 2 einen einzelnen Samen, auf dem die dichte Behaarung gut sichtbar ist, Fig. 3 ein Herbarmuster (*H. Callens* Nr. 1370) mit Blüten und Früchten. Herr *J. Monachino*⁵⁾ hatte die Freundlichkeit, das Herbarmaterial zu kontrollieren. Er hat die Richtigkeit der Bestimmung bestätigt. Die Samen wurden von P. R. *Callens* im April 1953 gesammelt.

Chemische Untersuchung. Für diese wurden 250 g Samen verwendet, die in der früher beschriebenen Weise⁶⁾⁷⁾ nach Fermentierung extrahiert wurden. Sie lieferten

- 66,67 g (26,7 %) Petrolätherextrakt (= fettes Öl), verworfen,
- 2,20 g (0,88%) Gereinigter Äther-Extrakt⁸⁾,
- 7,11 g (2,85%) Chloroform-Extrakt,
- 1,55 g (0,62%) Chf-Alk-(2:1)-Extrakt⁹⁾.

Die verbleibende wässrige Phase war nicht mehr bitter, gab keine positive *Raymond*-Reaktion mehr und wurde nicht untersucht.

³⁾ *P. Staner*, Rev. Zool. et Bot. Afr. (Bruxelles) **21**, 329 (1932); vgl. auch *P. Staner* & *D. Michotte*, Bull. Jard. Bot. Brux. **13** (1), 34 (1934).

⁴⁾ Wir danken P. R. *H. Callens* auch hier bestens für dieses wertvolle Material, die zugehörigen Herbarstücke, die Photo und seine erläuternden Angaben.

⁵⁾ Wir möchten auch hier Herrn *J. Monachino*, Herbarium des Botanical Garden New York, für seine erneute Hilfe unsern besten Dank aussprechen.

⁶⁾ *J. v. Euw*, *H. Hess*, *P. Speiser* & *T. Reichstein*, Helv. **34**, 1821 (1951).

⁷⁾ Geringe Abweichungen sind im Exper. Teil beschrieben.

⁸⁾ Gereinigt durch Verteilung zwischen 70-proz. Methanol und Petroläther, vgl. *O. Schindler* & *T. Reichstein*, Helv. **35**, 673 (1952).

⁹⁾ Bedeutung dieser und der folgenden Abkürzungen siehe Einleitung zu Exper. Teil.

Der Chf-Alk-(2:1)-Extrakt wurde bisher nur orientierend im Papierchromatogramm (vgl. Fig. 10) untersucht. Um so genauer wurden der Äther- und der Chloroformextrakt untersucht, welche die Hauptmenge der Glykoside enthielten. Dies geschah unter sorgfältiger Kontrolle durch Papierchromatographie.

Vortrennung des Ätherextrakts. Im Ätherextrakt liessen sich durch Papierchromatographie (teilweise erst nach präparativer chromatographischer Vortrennung) zunächst 7 digitaloide Glykoside nachweisen, die wir als A–G bezeichnen¹⁰). Das gesamte Material (2,2 g) wurde zuerst an Al_2O_3 chromatographiert. Dabei liessen sich 401,7 mg Glykosid D in reiner Form kristallisiert abtrennen. Die anderen Glykoside konnten in dieser Stufe nicht rein erhalten werden. Daher wurden alle Mutterlaugen und Gemische der Verteilungschromatographie unterworfen. Dies geschah in 2 Teilen. Die leicht eluierbaren Fraktionen (vorwiegend A–D enthaltend) dienten für Verteilungschromatographie II und die schwerer eluierbaren Fraktionen (vorwiegend E–G) für Verteilung III (siehe Tab. 1).

Vortrennung des Chloroformextrakts. Die Hauptmenge des Chloroformextrakts wurde ebenfalls einer Vortrennung durch Chromatographie an Al_2O_3 unterworfen. Es liessen sich dabei im Papierchromatogramm ebenfalls die Stoffe A–G nachweisen (A, B und D jedoch in viel geringerer Menge). Ausserdem wurde ein Stoff FII entdeckt, dessen Laufstrecke zwischen F und G lag¹¹). Durch fraktionierte Kristallisation einzelner geeigneter Fraktionen liessen sich insgesamt nur zwei annähernd reine Präparate isolieren: 229,5 mg fast reine Kristalle von F und 295 mg fast reine Kristalle von G.

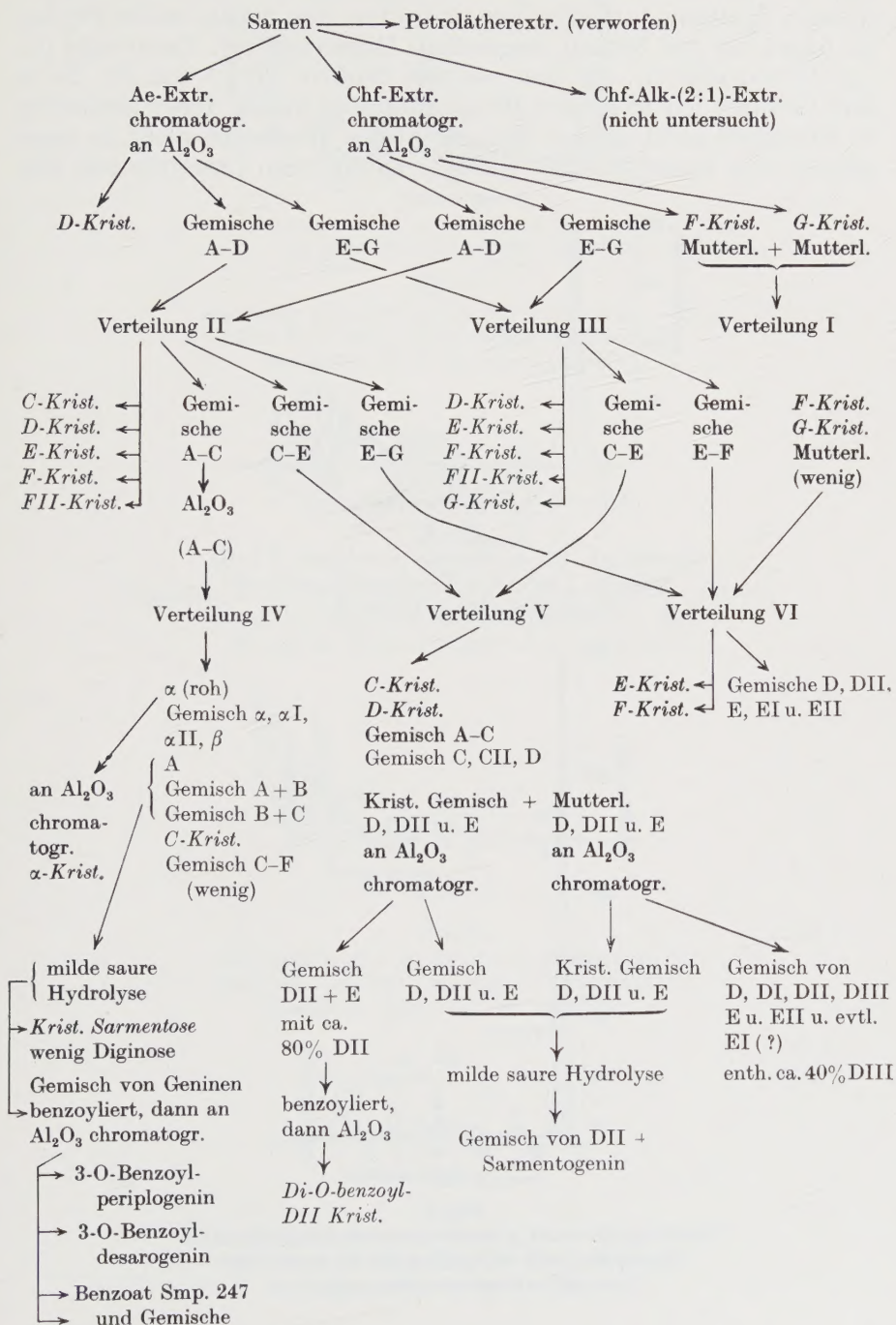
Weitere Trennung der verbleibenden Gemische aus Äther- und Chloroform-Extrakt. Die verbleibenden Gemische aus beiden Extrakten wurden nach dem Ergebnis der Papierchromatographie in Gruppen zusammengefasst und in 6 Verteilungschromatogrammen (vgl. Schematische Darstellung in Tab. 1 sowie die Trennungsergebnisse in Fig. 4–9) möglichst sorgfältig weiter getrennt. Es zeigte sich dabei, dass ausser den genannten Stoffen noch weitere digitaloide Lactone enthalten waren. Insgesamt konnten durch Papierchromatographie 19 Stoffe nachgewiesen werden, die eine positive *Raymond*-Reaktion gaben. Ihre relativen Laufstrecken im Papierchromatogramm sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Durch die Vortrennung an Al_2O_3 , die teilweise wiederholte Verteilungschromatographie und anschliessende fraktionierte Kristallisation konnten von den 19 Stoffen insgesamt 8 (α , C, D, DII, E, F, FII u. G) in krist. Form isoliert werden; davon waren 5 (D, DII, F,

¹⁰) In kleinen Mengen waren darin auch die Stoffe α , αI , αII , β und vermutlich noch andere enthalten, die sich jedoch erst nach weiterer präparativer Vortrennung eindeutig nachweisen liessen.

¹¹) Er war in kleiner Menge wahrscheinlich auch im Ätherextrakt enthalten.

Tabelle 1.
Schema des Trennungsganges.



FII u. G) mit bekannten Glykosiden identisch, und 3 (α , C u. E) stellten neue Glykoside dar, deren Konstitution sich durch hydrolytische Spaltung aufklären liess. Für diese drei neuen Stoffe wurden die folgenden drei Namen vorgesehen: Digistrosid (α), Vanderosid (C) und Kwangosid (E). Bei drei weiteren Stoffen (α II, β und B), die in dem Gemisch nur in kleiner Menge enthalten waren, deren Isolierung in Kristallen nicht gelang und die bisher überhaupt nicht in ganz einheitlicher Form erhalten wurden, konnte eine Identität mit den

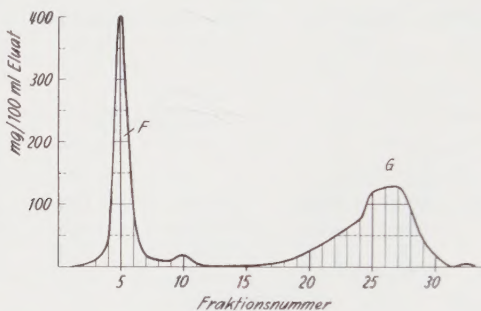


Fig. 4.

Verteilung I. 703 mg Material (vorwiegend F u. G).

Säule Nr. 1 mit 150 g Kieselgur-Wasser-(1:1).

Bewegliche Phase Be-Bu-(9:1).

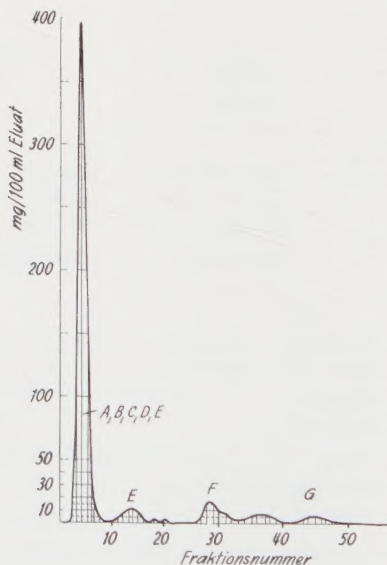


Fig. 5.

Verteilung II. 2,134 g Material (vorwiegend A, B, C, D).

Säule Nr. 2 mit 620 g Kieselgur-Wasser-(1:1).

Bewegliche Phase wie oben angegeben.

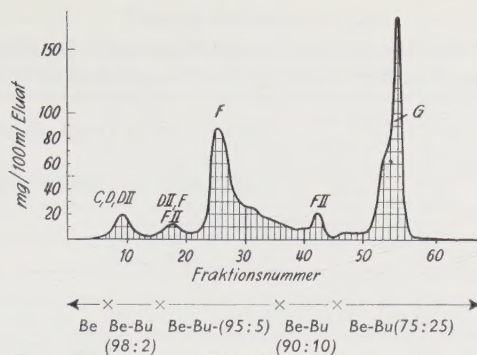


Fig. 6.

Verteilung III. 2,947 g Material (vorwiegend C-F).
Säule Nr. 3 mit 1,5 kg Kieselgur-Wasser-(1:1).
Bewegliche Phase wie oben angegeben.

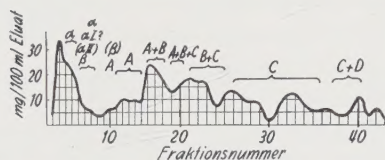


Fig. 7.

Verteilung IV. 323 mg Material (enth. leichtest eluierbare Anteile).
Säule Nr. 1 mit 240 g Kieselgur-Formamid-(1:1).
Bewegliche Phase durchgehend Be-Chf-(4:1).

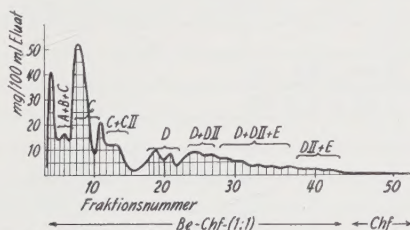


Fig. 8.

Verteilung V. 571 mg Material (vorwiegend A-E).
Säule Nr. 2 mit 500 g Kieselgur-Formamid-(1:1).
Bewegliche Phase wie oben angegeben.

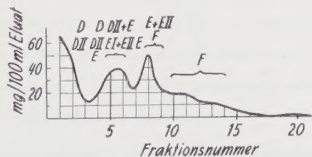


Fig. 9.

Verteilung VI. 249,6 mg Material (vorwiegend E-F).
Säule Nr. 1 mit 220 g Kieselgur-Formamid-(6:5).
Eluiert durchwegs mit Chf.

Tabelle 2.

Relative Laufstrecken¹²⁾ der 19 nachgewiesenen Stoffe sowie 16 verwandter Glykoside und Aglykone im Papierchromatogramm in 8 verschiedenen Systemen¹³⁾¹⁴⁾. Die Laufstrecke der

Ruhende Phase		Fmd od. Fmd-An	Fmd-An-(1:3)	Fmd-An-(1:3)	Fmd
Bewegliche Phase		Be	Be-Chf-(9:1)	Be-Chf-(9:1)	Be-Chf-(9:1)
1	α (Digistrosid)	$1,88 \pm 0,3$ (2)	$1,72 \pm 0,05$ (10)		$9,05 \pm 0,76$ (5)
2	α I		$1,36 \pm 0,05$ (3)		
3	α II (Odorosid A)	1	1		
4	β (Odorosid B)	$0,74 \pm 0,15$ (2)	$0,74 \pm 0,07$ (15)	ca. 4,8	$4,02 \pm 0,10$ (2)
5	A			$2,31 \pm 0,07$ (4)	$2,21 \pm 0,11$ (30)
6	B (11-Dehydro-sarmentocymarin)			$1,84 \pm 0,05$ (4)	$1,77 \pm 0,09$ (30)
7	C (Vanderosid)			1	1
8	CII			$0,76 \pm 0,02$ (3)	ca. 0,79 (2)
9	D (Sarmentocymarin)			$0,44 \pm 0,02$ (8)	$0,510 \pm 0,053$ (24)
10	DI				
11	DII (Odorosid H)				
12	DIII				
13	E (Kwangosid)				$0,35 \pm 0,04$ (5)
14	EI				
15	EII				
16	F (Emicymarin)				ca. 0,15
17	FII (Desarosid)				
18	G (Sarnovid)				
19	H				
20	Somalin	$2,38 \pm 0,4$ (4)			
21	Cryptograndosid A	$1,47 \pm 0,15$ (2)			
22	Periplocymarin				$4,15 \pm 0,06$ (3)
23	Sarverosid		ca. 0,31		$1,65 \pm 0,11$ (4)
24	Pauliosid				
25	Intermediosid				ca. 0,74
26	Divaricosid				ca. 0,58
27	Caudosid				ca. 0,50
28	16-Anhydro-strospesid				
29	Panstrosid				ca. 0,4
30	Strospesid				
31	Periplogenin			ca. 0,42	
32	Desarogenin			ca. 0,26	
33	Sarverogenin			ca. 0,245	
34	Sarmentogenin				

¹²⁾ Vgl. auch H. Lichti, Ch. Tamm & T. Reichstein, Helv. 39, 1914 (1956).

¹³⁾ Es gelten die folgenden Abkürzungen: Fmd = entsäuertes Formamid¹⁹⁾, Papier direkt mit diesem getränkt und ausgepresst¹⁹⁾. Fmd-An-(1:3) = Papier durch Lösung von Fmd in 3 Vol. Aceton gezogen und 10 Min. (Startlinie oben) an der Luft getrocknet²²⁾ (gibt grössere ab-

Tabelle 2 (Fortsetzung).

für jede Kolonne verwendeten Vergleichssubstanz (auf welche die anderen derselben Kolonne bezogen sind) ist willkürlich gleich 1 gesetzt und fett gedruckt.

Fmd-An-(1:3)	Fmd	Fmd	Fmd	Wasser
Be-Chf-(7:5)	Be-Chf-(7:5)	Be-Chf-(3:7)	Chf	To-Bu-(9:1)
	4,01 ± 0,25 (5)			
	3,46 ± 0,54 (9)			
	2,27 ± 0,21 (24)	1,84 ± 0,14 (18)	ca. 1,55 (2)	
	1,77 ± 0,05 (3)			
1	1	1	1	3,03 ± 0,95 (4)
0,85 ± 0,02 (4)				
0,684 ± 0,023 (24)	0,775 ± 0,025 (12)	0,87 ± 0,04 (15)	ca. 0,95	2,60 ± 0,27 (2)
0,59 ± 0,02 (3)				
0,51 ± 0,01 (10)	0,58 ± 0,07 (12)	0,635 ± 0,06 (41)	0,79 ± 0,03 (5)	1,71 ± 0,31 (5)
0,40 ± 0,02 (6)				
0,27 ± 0,02 (6)		0,52 ± 0,08 (8)		
0,12 ± 0,01 (4)	0,35 ± 0,05 (13)	0,36 ± 0,07 (15)	0,66 ± 0,08 (7)	1
		ca. 0,23	0,475 ± 0,125 (3)	0,57 ± 0,04 (17)
	0,24 ± 0,06 (3)	0,22 ± 0,04 (11)	0,30 ± 0,05 (7)	0,19 ± 0,03 (40)
			ca. 0,17 (2)	ca. 0,08
	ca. 3,98			
1,58 ± 0,38 (2)		ca. 1,27		
	ca. 1,24			
ca. 1,12				
0,36 ± 0,05 (2)				
		ca. 0,31		
0,055 ± 0,01 (2)				
			ca. 0,70	
			ca. 0,27	

solute und gelegentlich weniger verschiedene relative Laufstrecken als reines Fmd). Be = Benzol, Chf = Chloroform, To = Toluol, Bu = n-Butanol. Verhältniszahlen z. B. -(3:7) usw. bedeuten Volum-Verhältnis.

¹⁴⁾ Die Zahlen in Klammern sind die Anzahl der ausgeführten Chromatogramme.

bekannten Glykosiden Odorosid A, Odorosid B u. 11-Dehydro-sarmentocymarin sehr wahrscheinlich gemacht werden. Als weitere Stütze der Identität wurden die besten Mischpräparate, die diese drei Stoffe enthielten, sauer hydrolysiert und die erhaltenen Genine und Zucker im Papierchromatogramm mit den erwarteten Bruchstücken verglichen (Einzelheiten vgl. Besprechung der betreffenden Stoffe).

Das nur in amorpher, aber papierchromatographisch reiner Form isolierte Glykosid A lieferte bei saurer Hydrolyse Periplogenin und D-Sarmentose, woraus seine Konstitution hervorgeht. Es handelt sich demnach ebenfalls um ein neues Glykosid.

Die 6 Glykoside, die im Papierchromatogramm die Flecken zI, CII, DI, DIII, EII und H hervorriefen, waren im Ae- und im Chf-Extrakt nur in sehr kleinen Mengen enthalten. Sie konnten bisher weder in reiner Form isoliert noch eindeutig (auch nicht durch ihre Spaltstücke) charakterisiert oder in ihrem Bau aufgeklärt werden. Ihre Laufstrecken im Papierchromatogramm waren aber gut mit der Hypothese vereinbar, dass sich 18 von den insgesamt 19 nachgewiesenen Glykosiden von den 6 in Tab. 3 genannten Geninen und den 3 darin genannten Zuckern in der dort angedeuteten Weise ableiten.

Tabelle 3.

Bewiesener oder hypothetischer Bau von 18 der 19 nachgewiesenen Glykoside¹⁵⁾.

Genin	Zuckerkomponente		
	D-Sarmentose	D-Diginose	D-Digitalose
Digitoxigenin . . .	α	α II	DII
Uzorigenin	α I (?)	β	DIII (?)
Periplogenin	A	C	F
Desarogenin ¹⁶⁾ . . .	B	CII (?)	FII
Sarmentogenin . . .	D	E	G
Unbekanntes Genin .	DI (?)	EII (?)	H (?)

Der in dieser Tab. nicht erwähnte Stoff EI wurde nur in Spuren papierchromatographisch nachgewiesen. Er zeigte eine Laufstrecke genau wie 16-Anhydro-strospesid (langsamer als E und rascher als EII). Dieser Stoff entsteht bei der Chromatographie von Strospesid an Al_2O_3 ¹⁷⁾. Es wurde daher vermutet, das in Tab. 3 genannte unbe-

¹⁵⁾ Fett gedruckt = in Kristallen isolierte Glykoside. Die mit (?) versehenen Stoffe sind weder in Kristallen isoliert noch durch papierchromatographischen Nachweis ihrer Spaltprodukte charakterisiert worden. Die für diese 6 Stoffe vorgeschlagene Konstitution ist bisher reine Spekulation. Sie würde aber die beobachtete Laufstrecke im Papierchromatogramm entsprechend bewährten empirischen Regeln gut erklären. Bei gleichem Aglykon laufen Derivate der Diginose langsamer als solche der Sarmentose, und Digitaloside laufen noch merklich langsamer.

¹⁶⁾ Desarogenin = 11-Dehydro-sarmentogenin.

¹⁷⁾ A. Hunger & T. Reichstein, *Helv.* **33**, 1993 (1950). Nomenklatur vgl. W. Rittel, A. Hunger & T. Reichstein, *Helv.* **35**, 434 (1952).

kannte Genin könnte Gitoxigenin sein. Der Stoff H müsste dann mit Strosposid identisch sein. Die Laufstrecke im Papierchromatogramm entsprach ungefähr dieser Annahme. 16-Anhydro-strosposid zeigt im UV.-Spektrum eine typische Bande bei $270\text{ m}\mu$, $\log \varepsilon = 4,27^{17)}$. Ein Präparat, das nach Papierchromatographie allerdings nur ca. 1% EI enthielt, wurde daher im UV. geprüft (vgl. Kurve Gem. in Fig. 12). Es zeigte tatsächlich zwischen 270 u. $290\text{ m}\mu$ eine Schulter, die von 1% 16-Anhydroderivat herrühren könnte.

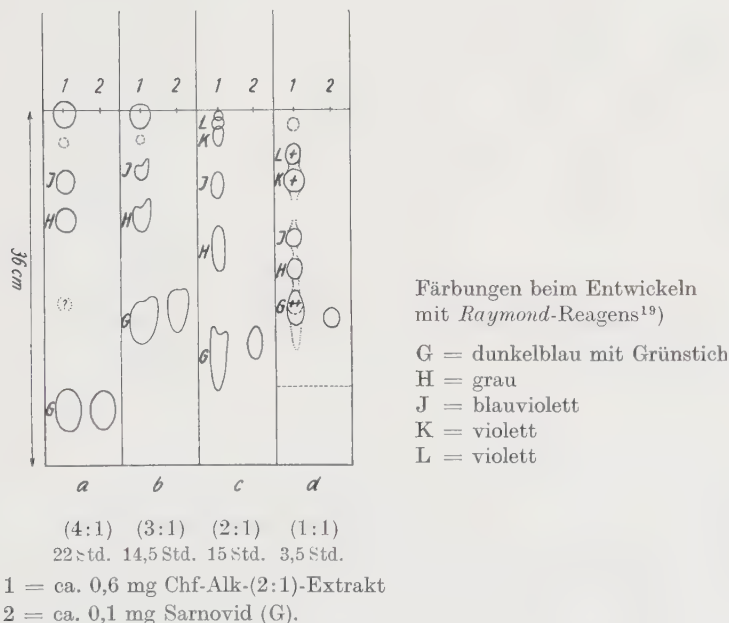


Fig. 10.

Papierchromatographie des Chf-Alk-(2:1)-Extrakts¹⁸⁾.

Stationäre Phase überall Wasser.

Bewegliche Phase: Toluol-Butanol-Gemische im angegebenen Volumverhältnis
Wo keine Front eingezeichnet ist, liessen wir das Lösungsmittel abtropfen.

In Tab. 4 sind die in Form roher Kristalle isolierten Mengen an Glykosiden zusammengestellt. Ausserdem sind darin die schätzungsweise in den Samen enthaltenen Mengen an isolierten und papierchromatographisch nachgewiesenen Glykosiden angegeben. Diese Schätzungen der Gesamtgehalte wurden teilweise aus den Gewichten der amorphen Fraktionen, teilweise aus der Grösse und Intensität der Flecke in den Papierchromatogrammen abgeleitet.

¹⁸⁾ Ausführung nach E. Schenker, A. Hunger & T. Reichstein, Helv. **37**, 680 (1954).

¹⁹⁾ Ausführung nach O. Schindler & T. Reichstein, Helv. **34**, 108 (1951).

Tabelle 4.

In 250 g Samen von *Strophanthus Vanderijstii* schätzungsweise total enthaltene Mengen an Glykosiden.

Glykosid	Rohkristalle Menge in mg	Schätzungsweise total enthaltene Menge in mg
α = Digistrosid (neu)	2,6 (0,001%)	10 (0,004 %)
α I	—	1 (0,0004%)
α II = Odorosid A	—	3 (0,0012%)
β = Odorosid B	—	5 (0,002 %)
A (neu)	—	60 (0,024 %)
B = 11-Dehydro- sarmentocymarin	—	40 (0,016 %)
C = Vanderosid (neu)	600 (0,240%)	600 (0,240 %)
CII	—	10 (0,004 %)
D = Sarmentocymarin	700 (0,280%)	720 (0,288 %)
DI	—	5 (0,002 %)
DII = Odorosid H	40 (0,016%)	50 (0,020 %)
DIH	—	15 (0,006 %)
E = Kwangosid (neu)	90 (0,036%)	130 (0,052 %)
EI	—	2 (0,0008%)
EII	—	20 (0,008 %)
F = Emicymarin	1230 (0,492%)	1230 (0,492 %)
FII = Desarosid	220 (0,088%)	220 (0,088 %)
G = Sarnovid	1500 (0,600%)	1580 (0,632 %)
H	—	Spur

Glykosid G (= Sarnovid) war ausserdem in Chf-Alk-(2:1)-Extrakt in merklicher Menge (ca. 500–800 mg) enthalten, so dass sich der Gehalt der Samen um diesen Betrag erhöht. Glykosid H war im Chf-Extrakt nur in Spuren nachweisbar, dagegen ist mehr davon (ca. 100–300 mg) im Chf-Alk-(2:1)-Extrakt enthalten gewesen. Dieser Extrakt wurde bisher nur im Papierchromatogramm geprüft (vgl. Fig. 10). Er enthielt danach ausser G u. H noch mindestens 3 weitere *Raymond*-positive Stoffe J, K u. L.

Die isolierten, bzw. nachgewiesenen Glykoside.

Glykosid α = Digistrosid wurde in Kristallen erhalten, doch war die Menge für eine Bestimmung der Drehung und für eine Analyse unzureichend. Die *Keller-Kiliani*-Reaktion war positiv. Dementsprechend liess sich das Glykosid bereits unter sehr milden Bedingungen spalten. Das Aglykon wurde in Kristallen erhalten. Nach Smp., Misch-Smp., Farbreaktionen mit H_2SO_4 und Papierchromatogramm war es identisch mit Digitoxigenin. Der freigesetzte Zucker konnte nur im Papierchromatogramm untersucht werden; danach lag sicher keine Diginose, sondern höchstwahrscheinlich Sarmentose vor. Digistrosid ist demnach höchstwahrscheinlich ein Glykosid aus Digitoxigenin mit D-Sarmentose. Dies würde mit der Tatsache in Einklang

stehen, dass es im Papierchromatogramm merklich rascher läuft als Odorosid A²⁰).

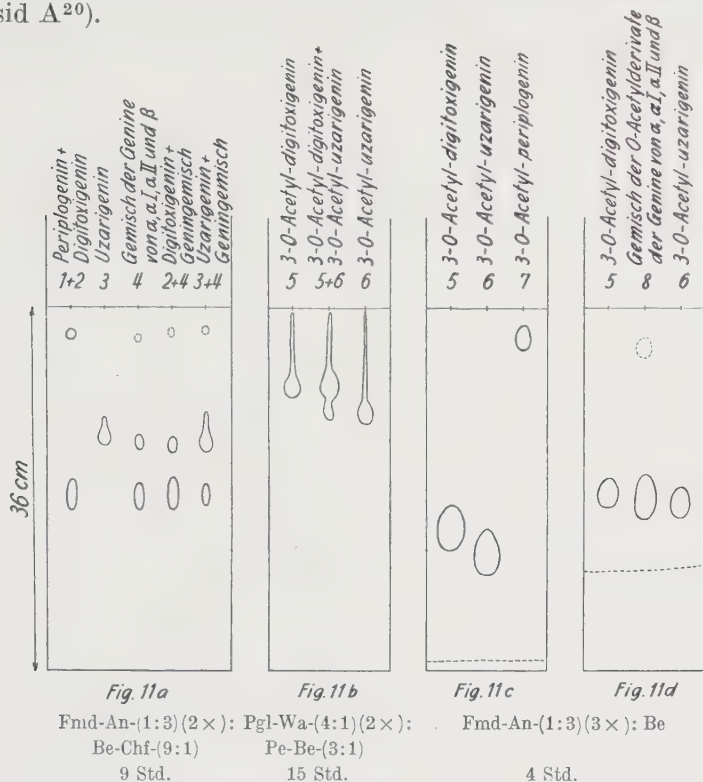


Fig. 11.

Papierchromatographische Identifizierung der Genine, die aus dem Gemisch von α , αI , αII u. β gewonnen wurden²¹).

- 1: 0,03 mg Periplogenin
- 2: 0,03 mg Digitoxigenin
- 3: 0,02 mg Uzarigenin
- 4: 0,05 mg Gemisch der Genine aus Gemisch von α , αI , αII u. β
- 5: 0,03 mg 3-O-Acetyl-digitoxigenin
- 6: 0,03 mg 3-O-Acetyl-uzarigenin
- 7: 0,03 mg 3-O-Acetyl-periplogenin
- 8: 0,05 mg Gemisch der acetylierten Genine aus Gemisch von α , αI , αII u. β .

²⁰) Im System Fmd:Be (od. Be:Chf)²¹) zeigt von zwei Glykosiden, die dasselbe Aglykon aber einmal mit Sarmantose und einmal mit Diginose verknüpft enthalten, jeweils das Derivat der Sarmantose eine grössere Laufstrecke.

²¹) Die hier benützten Abkürzungen bedeuten: An = Aceton, Be = Benzol, Chf = Chloroform, Fmd = entsäuertes Formamid¹⁹), Pgl = Propylenglykol, Wa = Wasser. Fmd-An-(1:3) (2×) bedeutet, dass zum Tränken des Papiers dieses durch eine 30-proz. Lösung von entsäuertem Formamid in Aceton²²) gezogen und 10' an der Luft getrocknet wurde, und dass diese Behandlung einmal wiederholt wurde. Pgl-Wa-(4:1) (2×) bedeutet, dass zum Tränken des Papiers dieses durch eine Mischung von Propylenglykol-Wasser-(4:1) gezogen und zwischen Filterpapier ausgepresst wurde, und dass diese Behandlung einmal wiederholt wurde.

²²) H. Hegedüs, Ch. Tamm & T. Reichstein, Helv. 36, 357 (1953).

Glykosid α I wurde nicht in reiner Form isoliert, sondern nur im Papierchromatogramm nachgewiesen. Es war in den Samen nur in Spuren enthalten. Nach der Laufstrecke im Papierchromatogramm (vgl. Tab. 2) dürfte es sich am ehesten um ein Glykosid aus Uzaringenin mit Sarmentose handeln.

Glykosid α II wurde ebenfalls nicht in reiner Form isoliert, sondern nur im Papierchromatogramm nachgewiesen. Es zeigte dabei genau dieselbe Laufstrecke wie Odorosid A.

Glykosid β konnte ebenfalls nicht rein erhalten werden. Im Papierchromatogramm zeigte es dieselbe Laufstrecke wie Odorosid B.

Hydrolyse eines Gemisches von α , α I, α II und β . Da es nicht möglich war, die Glykoside α , α I, α II und β in reiner Form zu erhalten, wurden 2 mg eines Gemisches, das nach Papierchromatographie die Glykoside α , α I, α II und β , ausserdem eine Spur A enthielt, mild hydrolysiert. Erhalten wurden 1.6 mg rohes Geningemisch und ca. 0,5 mg Zucker. Der letztere gab im Papierchromatogramm zwei Flecke, deren Laufstrecken D-Diginose und D-Sarmentose entsprachen. Das Geningemisch gab im Papierchromatogramm (Nr. 4 in Fig. 11a) zwei starke und einen schwachen Fleck. Die zwei starken Flecken zeigten Laufstrecken wie Digitoxigenin und Uzaringenin (vgl. die Mischchromatogramme 2 - 4 u. 3 - 4 in Fig. 11a), der schwache eine solche wie Periplogenin (aus Glykosid A stammend, siehe unten). Ferner wurden 1,2 mg des genannten Geningemisches acetyliert. Das rohe Acetatgemisch gab im Papierchromatogramm (Nr. 8 in Fig. 11d) einen starken Doppelfleck und einen schwachen Fleck. Der Doppelfleck entsprach einem Gemisch von 3-O-Acetyl-digitoxigenin und 3-O-Acetyl-uzaringenin, der schwache entsprach 3-O-Acetyl-periplogenin.

Das Resultat zeigt, dass in dem Gemisch von α , α I, α II, β und einer Spur A als Aglykone vorwiegend Digitoxigenin und Uzaringenin enthalten waren, daneben noch eine Spur Periplogenin. Letzteres muss aus A stammen (siehe unten). Da α und α II, wie oben erwähnt wurde, Digitoxigenin enthalten, muss das Uzaringenin aus α I oder β oder aus beiden stammen. Unter Berücksichtigung der Laufstrecken im Papierchromatogramm (vgl. Tab. 2) ist das Resultat nur mit den für α I, α II und β vorgeschlagenen Formeln leicht erklärbar.

Glykosid A konnte bisher nicht in Kristallen gewonnen werden; doch wurden bei der Verteilungschromatographie 4 einzelne Fraktionen erhalten, die nach Papierchromatogramm ausser A praktisch keine anderen *Raymond*-positiven Stoffe enthielten. Die milde saure Hydrolyse eines solchen Präparats lieferte krist. Periplogenin und krist. D-Sarmentose, die nach Smp., Misch-Smp., Drehung, Papierchromatographie und Farbreaktionen mit authentischem Material identisch waren. Das Genin wurde weiter durch Überführung in das krist. Acetylderivat charakterisiert. Glykosid A stellt demnach ein

Periplogenin-D-sarmentosid dar. Nach der Regel von *Klyne*²³⁾ dürfte vermutlich das β -Derivat vorliegen.

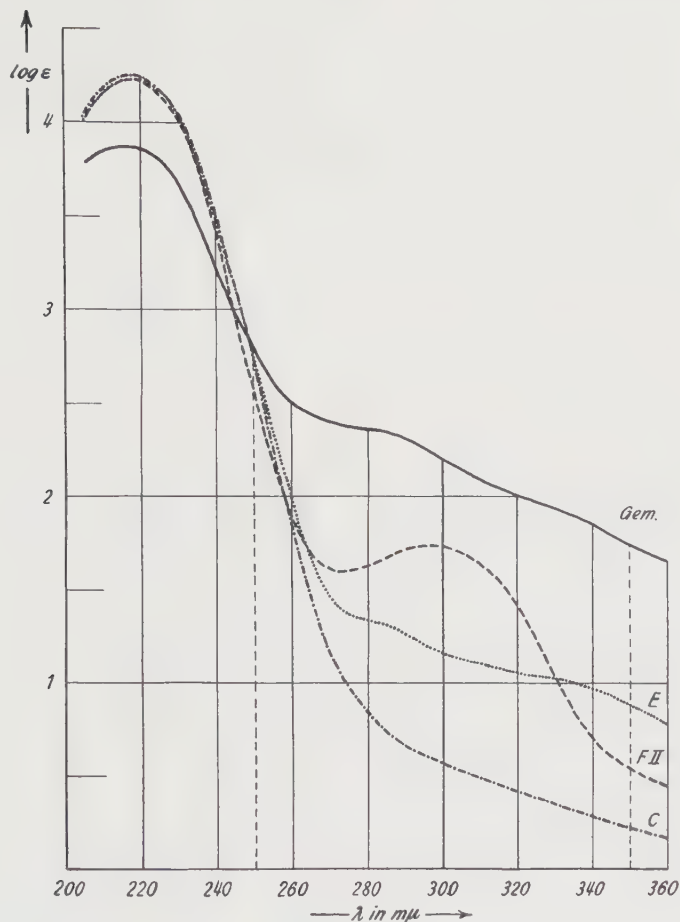


Fig. 12.

UV.-Absorptionsspektren in Alkohol²⁴⁾

- Kurve C = Vanderosid. Maximum bei 218 $m\mu$, $\log \epsilon = 4,25$, ber. auf $C_{30}H_{46}O_8$ (534,67).
 Kurve E = Kwangosid aus *Strophanthus Vanderijstii*. Maximum bei 217 $m\mu$, $\log \epsilon = 4,23$, ber. auf $C_{30}H_{46}O_8$ (534,67).
 Das Präparat enthielt vermutlich noch eine Spur einer bei 280–360 $m\mu$ stark absorbierenden Verunreinigung.
 Kurve FII = Desarosid aus *Strophanthus Vanderijstii*. Maxima bei 217 $m\mu$, $\log \epsilon = 4,23$; 297,5 $m\mu$, $\log \epsilon = 1,73$. Ber. auf $C_{30}H_{44}O_9 + 0,5 H_2O$ (557,66).
 Kurve Gem. = Gemisch von ungefähr 30% D, 4% DI, 15% DII, 40% DIII, 10% E und 1% EI, $\log \epsilon$ berechnet auf Molekulargewicht = 532.

²³⁾ W. Klyne, Biochem. J. **47**, xli (1950).

²⁴⁾ Aufgenommen von Herrn Dr. P. Zoller in einem „Unicam SP 500“ Spektrophotometer in 10-mm-Zellen.

Glykosid B konnte ebenfalls bisher nicht in Kristallen isoliert werden. Bei der Verteilungschromatographie IV wurde es stark angereichert, doch wurden keine Fraktionen erhalten, die nur diesen Stoff enthielten. Im Papierchromatogramm zeigte es eine Laufstrecke wie 11-Dehydro-sarmentocymarin²⁵). Es wurden daher 88,2 mg eines Gemisches, das nach Papierchromatographie je ca. 10% A und B und ca. 20% C enthielt, einer milden sauren Hydrolyse unterworfen. Dabei wurden 65 mg rohes Genin-Gemisch u. 4,7 mg dest. Zuckersirup erhalten. Letzterer lieferte aus Ae-Pe 2,2 mg krist. Sarmentose, Smp. 68–72°, die im Papierchromatogramm nur einen Fleck gab, der genau authentischer D-Sarmentose entsprach. Die Mutterlauge des krist. Zuckers gab einen Doppelfleck, wie er von einem Gemisch von Sarmentose u. Diginose erzeugt wird. Die Tatsache, dass überhaupt krist. Sarmentose aus dem Sirup gewonnen werden konnte, ist ein Beweis dafür, dass nur relativ wenig Diginose (aus C stammend) in dem Gemisch enthalten war.

Das rohe Geningemisch zeigte im Papierchromatogramm zwei starke Flecke, die Periplogenin und 11-Dehydro-sarmentogenin entsprachen. Daneben war noch ein sehr schwacher Fleck sichtbar, dessen Laufstrecke zwischen beiden lag. Aus dem Gemisch liessen sich 20,3 mg Kristalle erhalten, die aber nach Papierchromatographie ein Gemisch von Periplogenin und 11-Dehydro-sarmentogenin waren. Eine direkte Trennung gelang bisher nicht. Schliesslich konnte eine teilweise Trennung nach Benzoylierung und Chromatographie der Benzoate an Al_2O_3 erreicht werden. Erhalten wurden 32,1 mg reines 3-O-Benzoyl-periplogenin und ca. 3 mg reines 3-O-Benzoyl-11-dehydro-sarmentogenin²⁶). Diese zwei Benzoylderivate wurden zum Vergleich aus authentischem Material hergestellt.

Wir glauben daher, dass es sich bei Glykosid B um 11-Dehydro-sarmentocymarin gehandelt hat.

Glykosid C = Vanderosid. Dieses Glykosid wurde in relativ grosser Menge und gut kristallisiert isoliert. Die Analysen passten auf die Formel $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_8$ mit einer Methoxygruppe. Das UV.-Absorptionsspektrum (vgl. Kurve C in Fig. 12) zeigte nur ein Maximum bei 218 $\text{m}\mu$, $\log \epsilon = 4,25$. Es lieferte ein gut krist. Acetylderivat, das wahrscheinlich schwer zu trocknen war, denn seine Analysen gaben Werte, die auf $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{O}_9 - \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{O}_9 - \text{CH}_3\text{OH}$ passten. Auch ein krist. O-Benzoylderivat wurde erhalten; seine Analysen passten auf die Formel $\text{C}_{37}\text{H}_{50}\text{O}_9$.

²⁵) J. v. Euw & T. Reichstein, *Helv.* **35**, 1560 (1952).

²⁶) Die schlechte Ausbeute ist weitgehend damit erklärlich, dass nicht nur die Trennung der zwei Benzoylderivate mühsam und verlustreich ist, sondern dass im Gemisch noch kleine Mengen weiterer Stoffe anwesend waren, die die Trennung weiter erschwerten.

Vanderosid gab eine positive *Keller-Kiliani*-Reaktion und liess sich dementsprechend bereits unter sehr milden Bedingungen hydrolytisch spalten. Die Spaltung gab krist. Periplogenin und krist. Diginose. Beide wurden durch Smp., Misch-Smp., Drehung, Farbreaktionen und Papierchromatogramm mit authentischem Material identifiziert. – Das isolierte Periplogenin gab bei der Analyse Werte, die auf die Bruttoformel $C_{23}H_{34}O_5 + \frac{1}{2} H_2O$ passten. Es wurde daher noch als Acetylderivat charakterisiert. Dieses war nach Smp., Misch-Smp. und Drehung identisch mit authentischem Material und gab bei der Analyse auch Werte, die gut auf die richtige Formel $C_{25}H_{36}O_6$ passten. Aus dem Vergleich der molekularen Drehungen folgt, dass Vanderosid ein β -D-Diginosid- $\langle 1,5 \rangle$ des Periplogenins darstellt, was der Regel von *Klyne*²³) entspricht.

Glykosid C II wurde nicht rein erhalten, sondern nur im Papierchromatogramm nachgewiesen. Möglicherweise handelt es sich um ein Glykosid aus 11-Dehydro-sarmentogenin und D-Diginose (vgl. Tab. 3).

Glykosid D = Sarmentocymarin wurde kristallisiert gewonnen. Es war nach Smp., Misch-Smp., Drehung, Farbreaktionen, Papierchromatogramm und Analyse identisch mit Sarmentocymarin. Das UV.-Absorptionsspektrum in Alk zeigte nur ein Maximum bei $218 m\mu$, $\log \varepsilon = 4,22$ (ber. auf $C_{30}H_{46}O_8 + H_2O$). Es wurde noch als Acetylderivat charakterisiert, das wieder nach Smp., Misch-Smp., Drehung, Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4 und Papierchromatogramm mit authentischem Material übereinstimmte, aber bei der Analyse etwas zu tiefe Werte gab. Daher wurde eine Probe von Glykosid D mild hydrolysiert. Erhalten wurden krist. Sarmentogenin und krist. D-Sarmentose, die beide nach Smp., Misch-Smp., Drehung, Papierchromatogramm und Farbreaktionen mit authentischem Material identisch waren und bei der Analyse richtige Werte gaben. Das Genin wurde weiter als krist. Diacetyl- und krist. Dibenzoylderivat charakterisiert.

Glykosid D I wurde nicht rein erhalten, sondern nur im Papierchromatogramm nachgewiesen. Nach Tab. 3 könnte es sich um das D-Sarmentosid eines unbekannten Genins handeln.

D II = Odorosid H wurde zwar teilweise kristallisiert, aber nie ganz frei von D oder E erhalten. Im Papierchromatogramm zeigte es dieselbe Laufstrecke wie Odorosid H. Das Glykosid wurde durch milde Hydrolyse nicht verändert, während die Flecke von D oder E dabei verschwanden und gleichzeitig ein neuer Fleck auftrat, der genau dem Sarmentogenin (aus D u. E) entsprach. – Die Isolierung in reiner Form gelang als Di-O-benzoyl-Derivat. Dazu wurden 10 mg eines Präparats, das ca. 80 % DII und ca. 20 % E enthielt, benzoyliert und das Rohprodukt an Al_2O_3 chromatographiert. Dabei wurden 8,9 mg krist. Di-O-benzoyl-odorosid-H erhalten, aus denen sich 5,7 mg

analysenreines Material gewinnen liessen. Es war nach Smp., Misch-Smp., Drehung, Analyse u. IR.-Spektrum²⁷⁾ identisch mit einem authentischen Präparat²⁸⁾.

Glykosid D III wurde nicht isoliert, sondern nur im Papierchromatogramm nachgewiesen. Es könnte sich am ehesten um Uzaringenin-D-digitalosid handeln (vgl. Tab. 3).

Glykosid E = Kwangosid²⁹⁾ wurde in Kristallen gewonnen. Die Analysen passten auf die Formel $C_{30}H_{46}O_8$ mit einer Methoxylgruppe. Das UV.-Absorptionsspektrum (vgl. Kurve E in Fig. 12) zeigte nur ein Maximum bei 217 m μ , $\log \epsilon = 4.23$. Acetylierung lieferte ein Derivat, das bisher nicht kristallisierte. Kwangosid gab eine positive *Keller-Kiliani*-Reaktion und liess sich dementsprechend unter sehr milden Bedingungen spalten. Die Hydrolyse lieferte krist. Samentogenin und krist. D-Diginose, die beide nach Smp., Misch-Smp., Drehung, Papierchromatographie und Farbreaktionen mit authentischem Material identifiziert wurden. Das Genin wurde weiter noch als krist. Di-O-benzoyl-Derivat charakterisiert. Aus der molekularen Drehung folgt, dass der Zucker im Kwangosid β -D-glykosidisch gebunden ist, was wiederum der Regel von *Klyne*²³⁾ entspricht.

Glykosid E I wurde nur in Spuren in Papierchromatogrammen nachgewiesen. Es zeigte eine genau gleiche Laufstrecke wie 16-Anhydro-strospesid. Wie oben erwähnt, ist es auf Grund des UV.-Absorptionsspektrums (das allerdings mit einem Präparat ausgeführt werden musste, das nur ca. 1% E enthielt) möglich, dass es damit identisch ist.

Glykosid E II wurde nicht isoliert, sondern nur im Papierchromatogramm nachgewiesen. Nach Tab. 3 könnte es sich um das D-Diginosid des unbekannten Genins handeln.

F = Emicymarin zeigte im Papierchromatogramm dieselbe Laufstrecke wie Emicymarin. Es liess sich in relativ grosser Menge und in Kristallen gewinnen. Die Kristalle waren auch nach Smp., Misch-Smp., Drehung, Analyse und Farbreaktionen identisch mit Emicymarin. Es wurde zur Charakterisierung noch acetyliert. Das Acetyl-derivat war nach Smp., Drehung, Misch-Smp. und Analyse identisch mit Di-O-acetyl-emicymarin.

Glykosid F II = Desarosid wurde ebenfalls in Kristallen gewonnen. Es war nach Smp., Misch-Smp., Drehung, Papierchromatogramm und Farbreaktionen identisch mit Desarosid (= 11-Dehydro-sarnovid)³⁰⁾. Es zeigte das für diesen Stoff typische Absorptions-

²⁷⁾ Aufgenommen von Herrn Dr. P. Zoller in CH_2Cl_2 -Lösung (0,493 mm Schichtdicke) in einem *Perkin-Elmer*-Double-beam-IR.-Spektrophotometer, Modell 21, NaCl Prisma.

²⁸⁾ W. Rüttel, A. Hunger & T. Reichstein, *Helv.* **36**, 434 (1953).

²⁹⁾ Kwangosid wurde inzwischen von O. Schindler, *Helv.* **39**, 64 (1956), auch aus den Samen von *Strophanthus amboënsis* isoliert.

³⁰⁾ O. Schindler, *Helv.* **38**, 538 (1955).

spektrum (vgl. Kurve FII in Fig. 12). Hingegen wurden bei der Analyse zu tiefe C-Werte erhalten, die aber auf ein Halbhydrat passten. Zur Charakterisierung wurde das O-Acetylderivat bereitet. Es war wieder nach Smp., Misch-Smp., Drehung, Analyse und Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4 identisch mit authentischem Material. Es wurde auch noch in einer höher schmelzenden Modifikation gewonnen.

Glykosid G = Sarnovid wurde in relativ grösster Menge und gut kristallisiert erhalten. Es war nach Smp., Misch-Smp., Drehung, Farbreaktionen, Papierchromatogramm und Analyse identisch mit authentischem Sarnovid³¹⁾ ³²⁾. Das UV.-Absorptionsspektrum in Alkohol zeigte dementsprechend nur ein Maximum bei $218 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,19$ (ber. auf $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_9 + \text{H}_2\text{O}$). Zur Charakterisierung wurde das Tri-O-acetyl-Derivat bereitet, das nach Smp., Misch-Smp., Drehung und Analyse mit authentischem Material³¹⁾ ³²⁾ identisch war. Eine Probe (210 mg) von Glykosid G wurde schliesslich noch mit HCl in Aceton gespalten und lieferte wie früher³²⁾ krist. Sarmentogenin (99 mg) und krist. D-Digitalose (26,2 mg). Beide Spaltstücke waren nach Smp., Misch-Smp., Drehung, Papierchromatogramm, Analyse und Farbreaktionen mit authentischem Material identisch. Das Sarmentogenin wurde ausserdem noch durch sein Di-O-acetylderivat charakterisiert.

Glykosid H wurde nicht isoliert, sondern nur im Papierchromatogramm nachgewiesen. Es ist neben anderen Stoffen aber vorwiegend in Chf-Alk-(2:1)-Extrakt enthalten, der bisher nicht präparativ getrennt wurde. Nach Tab. 3 könnte es sich um ein D-Digitalosid des nicht identifizierten Genins handeln.

Diskussion der Resultate.

In den Samen von *Strophanthus Vanderijstii* liess sich eine besonders grosse Zahl verschiedener digitaloider Glykoside nachweisen. Dieses Resultat ist teilweise dadurch bedingt, dass besondere Sorgfalt auch auf den Nachweis von Stoffen gelegt wurde, die nur in sehr geringer Menge anwesend waren. Glykoside des Digitoxigenins und des Uzarigenins sind hier erstmals in den Samen einer *Strophanthus*-Art beobachtet worden³³⁾; es ist aber möglich, dass sie in kleinen Mengen auch noch in anderen Arten dieser Gattung vorkommen. Desarogenin-Glykoside wurden bisher in der Natur noch nie angetroffen.

Hauptglykoside der Samen sind: Vanderosid (C), Sarmentocymarin (D), Kwangosid (E), Emicymarin (F), Desarosid (FII), Sarnovid (G) und möglicherweise Glykosid H, also Derivate des Periplogenins,

³¹⁾ J. v. Eeuw, F. Reber & T. Reichstein, *Helv.* **34**, 413 (1951).

³²⁾ F. Reber & T. Reichstein, *Helv.* **34**, 1477 (1951).

³³⁾ A. Aebi & T. Reichstein, *Helv.* **34**, 1277 (1951), sowie J. P. Rosselet & T. Reichstein, *Helv.* **36**, 787 (1953), haben Digitoxigenin-Glykoside aus den Stengeln und Wurzeln von *S. gracilis* isoliert.

Tabelle 5.
Farbreaktionen mit 84-proz. $\text{H}_2\text{SO}_4^{34}$).

Stoff	1'	3'	15'	60–90'	3–4 Std.	
Digitosid = α	rotbraun	rotviolett mit Graustich	bräunlich grün	grüngrau	grüngrau	grüngrau 9–10 Tage
Vanderosid = γ	kirschrot	lila blau	blauviolett	dunkelblau	schwarzblau	schwarzblau
Periplogenin	kirschrot	R. grau	hellblau	graublau mit Grünstich	R. grauviolett	9 Std.
3-O-Acetyl-periplogenin	karmin	Orangestich	lila blau	blau mit Grünstich	schmutzig grau	grüngrün
Sarmentocynarin	citron	ockergelb mit Grünstich	gelbgrün mit Ockerstich	grüngrün	grün schmutzig	22 Std. grün schmutzig 5 Tage
Di-O-acetyl-sarmentocynarin	hellrot mit Graustich	orangerosa	braunorange mit Graustich	olivgrün	schmutzig grün	grüngrün
Sarmentogenin	farblos	bräunlich	blass orange	schmutzig blass gelblich	mit Braunstich	grünlich, 22 Std.
3,11-Di-O-benzoyl-sarmentogenin	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos	
Odorosid H	farblos	farblos	blass rötlich grau	hellgrau rötlich	hell braunlich-grau	schmutzig grau 24 Std.
Di-O-benzoyl-odorosid-H	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos	
Kwangosid E	blass gelblich	blass gelblich	hell gelbgrau	grüngrau mit Olivstich	schmutzig grüngrün	schmutzig grün 1–7 Tage
Emicynarin F	rosa-kirschrot	rotviolett mit Graustich	dunkelblau	dunkelblau grünlich	grüngrün	gelb 24 Std.
Desarosid = FII	farblos	blass rosa	blass lila	grauila hell	hellgrau mit Lilastich	hellgrau 24 Std.
Di-O-acetyl-desarosid	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos	blass lilagrün 1–2 Tage
Sarnosid G	farblos	farblos	farblos	farblos	blass gelblich	hell gelbbraun 24 Std.
Tri-O-acetyl-sarnosid	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos	blass braunlich 22 Std.

Tabelle 6.
Farbreaktionen mit konz. $\text{H}_2\text{SO}_4^{34)}$.

Stoff	1'	3'	15'	60 – 90'	3 – 4 Std.
Vanderosid = C	sepia	schokoladebr. R. rotbraun	schokoladebr. R. bläulich	schwarzblau	schwarzblau
3-O-Benzoyl-periplogenin . .	orangebraun	orangebraun	orangebraun	rotbraun R. dunkelblau	15 Std. dunkel- blau mit Graustich
Sarmentocynarin = D . . .	sepia	schokoladebr. R. rotbraun	schokoladebr. R. bläulich	schwarzblau	schwarzblau
Sarmentogenin	citron	orange	orangebraun R. blau	rotbraun R. schwarzblau	schwarzblau R. grünlich
Di-O-benzoyl-sarmentogenin .	hellgelb	hellgelb	hellgelb	gelb	schmutzig grün- grau 24 Std.
Odorosid H = DII	blass rötlich- gelb	leuchtend gelb	gelb, R. orangerosa	purpur	grauviolett
Di-O-benzoyl-odorosid H . .	citron	hellgelb	hellgelb	orange	hell rötlich- braun
Desarosid = FII	goldgelb	goldgelb	goldgelb R. blaugrau	hellbraun R. blaugrau	hell grau Braun 24 Std.
Di-O-acetyl-desarosid	gelborange	gelborange	gelborange	orange	braunorange 24 Std.
3-O-Benzoyl-desarogenin . .	hellgelb	gelb	eigelt	gelborange	hellgrau 15 Std.
Tri-O-acetyl-sarnovid	leuchtend gelb	gelborange	bräunlich orange	bräunlich orange	dunkelblau 24 Std.

³⁴⁾ Ca. 0,5 mg Subst. in Vertiefung von weisser Porzellan-Tüpfelplatte mit 1 Tropfen reiner Säure versetzt und sofort mit Glasstab gut verrührt. Mit Glas gedeckt stehengelassen und Färbung nach angegebener Zeit bei Tageslicht abgelesen. Die angegebenen Färbungen geben nur einen ungefähren Anhaltspunkt. Für Vergleichszwecke müssen die betr. Präparate in möglichst gleichen Mengen verwendet und gleichzeitig mit derselben Säure-Probe angesetzt werden. R. bedeutet Rand.

Sarmentogenins und Desarogenins (= 11-Dehydro-sarmentogenin) sowie evtl. eines weiteren, nicht identifizierten Genins. Eine solche Kombination ist bisher noch in keiner anderen *Strophanthus*-Art angetroffen worden.

Biologische Prüfung. Von den neuen Stoffen ist Kwangosid (E) bereits früher²⁹⁾ geprüft worden. Herr Dr. *Chen*³⁵⁾ hatte die Freundlichkeit, auch noch Vanderosid (C) an der Katze zu untersuchen. Als geometrisches Mittel der letalen Dosis bei intravenöser Infusion fand er an 10 Tieren $0,2292 \pm 0,0156$ mg/kg. Das Glykosid ist also etwas schwächer wirksam als das isomere Periplocymarin, für das früher $0,1539 \pm 0,0055$ mg/kg gefunden wurde³⁶⁾.

In Tab. 5 u. 6 sind die Farbreaktionen der in krist. Form isolierten neuen Stoffe mit 84-proz. und konz. H_2SO_4 zusammengestellt. Zum Vergleich sind einige darin enthaltene Genine und Derivate mit aufgenommen.

Für diese Arbeit standen uns Mittel aus den *Arbeitsbeschäftigungskrediten des Bundes* und des *Research Grants Committee Eli Lilly and Company*, Indianapolis, zur Verfügung, wofür auch hier bestens gedankt sei.

Experimenteller Teil.

Alle Smp. wurden auf dem *Kofler*-Block bestimmt und sind korrigiert. Fehlergrenze in benützter Ausführungsform bis 200° etwa $\pm 2^\circ$, darüber etwa $\pm 3^\circ$. Substanzproben zur Drehung wurden 40' bei 0,01 Torr und 70° (2-Desoxyzucker bei 25°) getrocknet. Trocknung zur Analyse: freie Glykoside und Aglykone 5 Std. bei 0,01 Torr und 100° über P_2O_5 mit Einwaage im Schweinchen, Acetyl- und Benzoyl-Derivate 3 Std. bei 0,01 Torr und 100° über P_2O_5 und freie Zucker 2 Tage bei 12 Torr und 20° über P_2O_5 mit Einwaage im Schweinchen. Übliche Aufarbeitung bedeutet: Eindampfen im Vakuum, Zusatz von Wasser, Ausschütteln mit Chf (oder anderen Lösungsmitteln wie angegeben), Waschen mit verd. HCl, Sodalösung und Wasser, Trocknen über Na_2SO_4 und Eindampfen.

Ausführung der Tüpfelreaktion auf Papier mit *Raymond's* Reagens¹⁹⁾ sowie mit *Kedde*-Reagens³⁷⁾, der *Keller-Kiliani*-Reaktion³⁸⁾, der Zuckerprüfung³⁹⁾, der Papierchromatographie von Glykosiden und Aglykonen¹⁹⁾ ²²⁾ ¹⁸⁾ ⁴⁰⁾, der Adsorptionschromatographie nach dem Durchlaufverfahren⁴¹⁾ an alkalifreiem Al_2O_3 ⁴²⁾ sowie der Verteilungschromatogramme²²⁾ nach früheren Angaben. Für die üblichen Lösungsmittel gelten die folgenden Abkürzungen: Alk = Äthanol, Ae = Äther, An = Aceton, Be = Benzol, Bu = n-Butanol, Chf = Chloroform, Me = Methanol, Pe = Petroläther, Py = Pyridin, To = Toluol, Wa = Wasser. Verhältniszahlen bedeuten immer das Verhältnis der Volumina.

³⁵⁾ Wir danken Herrn Dr. K. K. *Chen*, Indianapolis, auch hier bestens für die Übermittlung der Resultate.

³⁶⁾ K. K. *Chen*, R. C. *Anderson* & E. B. *Robbins*, Proc. Soc. Exper. Biol. Med. **48**, 676 (1941); K. K. *Chen*, Ann. Rev. Physiol. **7**, 677 (1945).

³⁷⁾ I. E. *Bush* & D. A. H. *Taylor*, Biochem. J. **52**, 643 (1952).

³⁸⁾ J. v. *Euw* & T. *Reichstein*, Helv. **31**, 883 (1948).

³⁹⁾ P. R. O. *Bally*, K. *Mohr* & T. *Reichstein*, Helv. **34**, 1750 (1951).

⁴⁰⁾ Die Papiere wurden vor dem Sprühen nicht im Trockenschrank, sondern nur ca. 10' bei 20° an der Luft getrocknet. Der Hintergrund blieb dabei hell, so dass auch schwache Flecken besser sichtbar wurden.

⁴¹⁾ T. *Reichstein* & C. W. *Shoppee*, Trans. Faraday Soc. Nr. 7, 305 (1949).

⁴²⁾ Bereitet nach J. v. *Euw*, A. *Lardon* & T. *Reichstein*, Helv. **27**, 1292 (1944), Fussnote 2, aber reaktiviert bei 180–190°.

Die Papierchromatographie der Zucker wurde im System Bu-Py-Wa-(3:2:1,5) ausgeführt⁴³⁾, Entwicklung mit „Blautetrazolium“ wie früher⁴⁴⁾ beschrieben. Die für Cymarose und ihre 4 Isomeren dort⁴⁴⁾ angegebenen Rf-Werte sind falsch⁴⁵⁾; wir geben in Tab. 7 die jetzt gefundenen Zahlen. Als Vergleich sind auch die von *Tschesche* und Mit-arb.⁴⁶⁾ in den Systemen Äthylacetat-Py-Wa-(2:1:2)⁴⁷⁾ und Bu-Py-Wa-(3:1:3) gefundenen Zahlen aufgeführt.

Tabelle 7.

Rf-Werte für die Papierchromatographie der Zucker.

Stoff	Bu-Py-Wa- (3:2:1,5)	Bu-Py-Wa- (3:1:3) ⁴⁶⁾	Äthylacetat- (Py-Wa-2:1:2) ⁴⁷⁾
D-Digitalose	0,547	?	ca. 0,5 ⁴⁸⁾
D-Digitoxose	0,630 ⁴⁸⁾	0,60 ⁴⁶⁾	0,665 ⁴⁷⁾
D-Boivinose	ca. 0,63	0,61 ⁴⁶⁾	0,625 ⁴⁷⁾
2-Desoxy-L-fucose	ca. 0,54	0,51 ⁴⁶⁾	0,58 ⁴⁷⁾
2-Desoxy-L-rhamnose	ca. 0,63	0,58 ⁴⁶⁾	0,65 ⁴⁷⁾
D-Cymarose	0,72	0,76 ⁴⁶⁾	0,755 ⁴⁷⁾
L-Oleandrose	ca. 0,73	0,76 ⁴⁶⁾	0,78 ⁴⁷⁾
D-Sarmentose	0,729	0,75 ⁴⁶⁾	0,74 ⁴⁷⁾
D-Diginose	0,663	0,69 ⁴⁶⁾	0,685 ⁴⁷⁾

Extraktion der Samen (ausgeführt am 28. Aug. 1953).

Die Samen zeigten im Durchschnitt folgende Masse⁴⁹⁾: Länge $13,8 \pm 1,9$ mm, Breite $4,2 \pm 0,5$ mm, Dicke $2,6 \pm 0,5$ mm, Gewicht 38 mg. Sie waren hell rotbraun gefärbt und dicht behaart.

250 g Samen wurden nach früherer Methode⁶⁾ extrahiert, wobei die folgenden Abweichungen eingehalten werden mussten. Zum Anteigen der entfetteten und gemahlenen Samen dienten 900 cm³ Wasser von 0°; nach 2½ Std. wurde bei 0° zentrifugiert. Die weitere Extraktion, die Fermentierung und die Reinigung mit Pb(OH)₂ verliefen normal⁶⁾, hingegen bildeten sich bereits beim Ausschütteln der rohen wässrigen Lösung mit Äther schwer trennbare Emulsionen. Daher wurde die gesamte wässrige Lösung im Vakuum auf 150 cm³ eingengt und zwölfmal mit je 200 cm³ Chf-Alk-(2:1) ausgeschüttelt. Auch die letzte Ausschüttelung zeigte noch schwach positive *Raymond*-Reaktion. Hingegen war die wässrige Phase negativ. Sie wurde sicherheitshalber noch dreimal mit Chf-Alk-(2:1) ausgeschüttelt, wobei aber nur noch total 10 mg Extrakt resultierten. Die verbleibende wässrige Phase wurde nicht untersucht.

Die vereinigten Chf-Alk-(2:1)-Extrakte wurden im Vakuum eingedampft, der Rückstand in 100 cm³ Wasser aufgenommen und wie üblich mit Äther, Chf und Chf-Alk-(2:1) ausgeschüttelt, wobei jeweils nach höchstens 15' gute Trennung eintrat. Der rohe Äther-Extrakt wurde durch Verteilung zwischen 70-proz. Methanol und Petroläther von Fettresten befreit. Die verbleibende wässrige Phase war *Raymond*-negativ. Sie wurde mit der ersten wässrigen Phase vereinigt (siehe oben), aber nicht untersucht. Insgesamt wurden erhalten: 66,67 g (26,7%) Petrolätherextrakt (verworfen), 2,20 g (0,88%) ge-

⁴³⁾ *A. Jeanes, C. S. Wise & R. J. Dimler*, Anal. Chemistry **23**, 415 (1951).

⁴⁴⁾ *J. v. Euvv, H. Hegedüs, Ch. Tamm & T. Reichstein*, Helv. **37**, 1529–30 (1954).

⁴⁵⁾ Es war nicht mehr möglich festzustellen, wodurch der Fehler bedingt war.

⁴⁶⁾ *R. Tschesche & G. Grimmer*, Chem. Ber. **87**, 418 (1954). Auf Papier *Schleicher & Schüll* 2043a; *R. Tschesche, S. Wirtz & G. Snatzke*, Chem. Ber. **88**, 1619 (1955).

⁴⁷⁾ *F. A. Isherwood & M. A. Jermyn*, Biochem. J. **48**, 515 (1951).

⁴⁸⁾ Wert von Herrn Dr. *W. Nagata*, vgl. spätere Mitteilung über *Erysimum*.

⁴⁹⁾ ±-Werte bedeuten mittlere Abweichung.

Tabelle 8.
Chromatogr. Vortrennung von 2,2 g Ae-Extr. an Al_2O_3 .

Frak- tions- Nr.	Eluiermittel	Eindampfrückstand			
		Menge in mg	Raymond- Reaktion resp. Papierchromat.	Kristalle	
				Menge in mg	Smp.
1 3	Be-Chf-(8:2)	164,9	negativ	amorph	—
4 5	Be-Chf-(6:4)	80,0	A, B, C	amorph	—
6–10	Be-Chf-(1:3)	743,9	A, B, C, D	306,9	141–153°, Fr. 10 auch 126–136°
11–12	Be-Chf-(1:3)	27,1	A, B, C, D, F	13,7	144–155°
13–14	Be-Chf-(1:3)	3,5	nicht geprüft	amorph	—
15	Chf	4,8	C, D, F	amorph	—
16	Chf	7,4	C, D, F	2,2	128–130°
17	Chf-Me-(99:1)	308,6	C, D, E, F	163,3	127–133°
18	Chf-Me-(99:1)	149,1	D, E, F	51,0	126–132° nach Umkrist. 149–158°
19 21	Chf-Me-(99:1)	60,4	D, E, F	amorph	—
22	Chf-Me-(99:1)	23,0	D, E, F, G	amorph	—
23–25	Chf-Me-(98:2)	268,5	F, G	150,3	160°, 200°
26–28	Chf-Me-(98:2)	32,1	G	amorph	—
29–31	Chf-Me-(96:4)	32,7	G (H ?)	amorph	—
32–33	Chf-Me-(92:8)	12,1	positiv	amorph	—
34	Chf-Me-(85:15)	12,1	negativ	amorph	—
35	Chf-Me-(70:30)		negativ	amorph	—
36	Chf-Me-(40:60)		negativ	amorph	—

reinigter Ätherextrakt, 7,11 g (2,85%) Chloroformextrakt und 1,55 g (0,62% Chf-Alk-(2:1)-Extrakt. Das extrahierte Samenpulver wog nach Trocknung 126 g (50,4%). Daraus ergibt sich als Differenz für wasserlösliche Extraktstoffe und Verluste 46,47 g (18,6%).

Untersuchung des Ätherextrakts. Die 2,20 g Ae-Extr. wurden an 64 g Al_2O_3 chromatographiert. Zum Eluieren jeder Fraktion dienten je 200 cm³ der in Tab. 8 genannten Lösungsmittel.

Alle Raymond-positiven Fraktionen (Nr. 4–33) wurden einzeln aus Me-Ae, An-Ae und Me-Wasser zu kristallisieren versucht. Dabei kristallisierte zuerst Fr. 17 aus Me-Wa und lieferte 163,3 mg rohe Subst. D vom Smp. 127–133°, die nach Papierchromatogramm noch etwas C enthielt. Nach Impfen mit diesen Kristallen kristallisierten auch die Fraktionen 6–12 sowie 16 u. 18. Die Kristalle aus den Fraktionen 6–12 u. 16–18 wurden vereinigt und viermal aus Me-Ae umkristallisiert. So wurden 401,7 mg reines D mit Doppel-Smp. 149–155°/194–208° erhalten. Alle Mutterlaugen und amorphen Anteile der Fr. 4–22 (zusammen 1,006 g) dienten zusammen mit analogen Fraktionen aus Chf-Extr. zur Verteilung II.

Die Fraktionen 23–25 konnten nach Impfen mit Kristallen aus Chf-Extr. (aus Fr. 15–16) ebenfalls kristallisiert werden. Die Kristalle erwiesen sich aber als Gemische von F und G. Darum wurde das gesamte Material der Fraktionen 23–30 wieder vereinigt (328 mg). Es diente zusammen mit analogen Fraktionen aus Chf-Extr. zur Verteilung III.

Untersuchung des Chloroformextrakts. 6,68 g Chf-Extr. wurden analog an 200 g Al_2O_3 chromatographisch vorgetrennt. Zum Eluieren jeder Fraktion dienten je 650 cm³ der in Tab. 9 genannten Lösungsmittel.

Die Fraktionen von Nr. 44 an enthalten steigende Mengen an Al_2O_3 , daher ist das Totalgewicht zu hoch.

Die Fraktion 39 und die späteren enthielten nach Papierchromatogramm ausser G auch noch langsamer wandernde Stoffe. Wir bemühten uns aber nicht um ihre Isolierung, da sie neben weiteren Mengen G vorwiegend im Chf-Alk-(2:1)-Extrakt angereichert waren.

Alle Fraktionen wurden einzeln aus Me-Ae, An-Ae und schliesslich aus Me-Wasser zu kristallisieren versucht. Die D-haltigen Fraktionen 6–14 wurden dabei mit reinem D geimpft. Es kristallisierten dabei aber nur 9–10 sowie 12–14. Die Kristalle waren Gemische, die neben D auch E, F und G enthielten. Fraktion 11 kristallisierte nach 3 Monaten aus wenig Wasser und gab 10,7 mg Kristalle, die teilweise bei 134–140°, zur Hauptsache bei 171–175° schmolzen, wobei sich ein Rest erst bei 205° verflüssigte. Nach Papierchromatogramm bestanden sie aus fast reinem C mit einer Spur F. Da eine saubere Trennung nicht gelang, wurde das gesamte Material der Fraktionen 6–14 (ausser den 10,7 mg nahezu reine Subst. C aus Fr. 11) vereinigt (1,128 g). Es diente zusammen mit dem analogen Material aus Ae-Extr. für Verteilung II.

Die Fraktionen 15–17 kristallisierten nach Impfen mit F, lieferten aber nur Gemische (F, FII und G mit Spuren von E). Sie dienten für Verteilung III.

Aus den Fraktionen 18–27 liessen sich nach mühsamer fraktionierter Kristallisation aus Me-Ae insgesamt 229,5 mg annähernd reines F und 285,5 mg annähernd reines G abtrennen. In den ersten Phasen der Trennung diente die äussere Form zur Unterscheidung. Es bildeten sich tetraederähnliche Einzelkristalle, die F angereichert enthielten, sowie kugelige Drusen, in denen mehr G enthalten war. Die Mutterlaugen der fraktionierten Trennung der Rohkristalle aus Fr. 18–27 dienten für Verteilung I. Die amorphen Rückstände aus den ersten Mutterlaugen der Rohkristalle aus Fr. 18–27 dienten für Verteilung III.

Die Fraktionen 28–35 gaben aus Me-Ae, An-Ae und aus Wa Kristallgemische (F u. G). Dieses Material (Kristalle u. Mutterlaugen) wurde für Verteilung III verwendet.

Von den weiteren Fraktionen kristallisierte nur noch Fr. 37 spontan aus wenig Me und gab 9,8 mg Stäbchen, Smp. 275–284°, die nach Papierchromatographie fast reines G mit einer Spur F darstellten. Andere Fraktionen, die mit diesen Stäbchen geimpft wurden, gaben nur Kugeldrusen mit Doppel-Smp. 150/220°. Das gesamte Material der Fraktionen 36–43 (ausser den 9,8 mg fast reinem G) diente daher ebenfalls zur Verteilung III.

Verteilung I. Hierzu dienten 703 mg vereinigte Mutterlaugenrückstände der Rohkristalle der Fr. 18–27 aus Vortrennung des Chf-Extr. (Tab. 9) nach Abtrennung von fast reinem F u. G. Dieses Material enthielt nach Papierchromatogramm vorwiegend F u. G. Es wurde eine Säule Nr. 1²²) verwendet, die mit 150 g Kieselgur-Wasser-(1:1) gefüllt war. Als mobile Phase diente Be-Bu-(9:1). Durchlaufgeschwindigkeit ca. 7 cm³ pro Std. Pro Tag wurden 3 Fraktionen à ca. 55 cm³ abgetrennt. Insgesamt wurden 34 Fraktionen entnommen, worauf die Elution praktisch beendet war; vgl. Fig. 4.

Die Fraktionen 1–4 gaben nur 32,5 mg amorphes Material. Von diesen wurde Fr. 4 (25,8 mg) für Verteilung VI verwendet.

Die Fraktionen 5–6 (zusammen 256,4 mg) gaben aus Me-Ae 218,7 mg reines F, Smp. 150–159°. Die Mutterlaugen wurden für Verteilung VI verwendet.

Die Fraktionen 7–18 (zusammen 39 mg) waren amorph.

Die Fraktionen 19–30 (zusammen 419,2 mg) gaben aus Me-Ae 370,6 mg reines G vom Doppel-Smp. 148–153°/218–228°. Die Mutterlaugen wurden zusammen mit analogem Material aus Verteilung III an Al₂O₃ gereinigt.

Die Fraktionen 31–34 gaben nur noch 3,6 mg amorphes Material.

Verteilung II. Hierfür dienten 1,006 g Kristallgemische u. amorphe Anteile aus Fr. 4–22 des Ätherextrakts (Tab. 8) und 1,128 g der vereinigten Fraktionen 6–14 des Chf-Extr. (Tab. 9), total 2,134 g. Dieses Material enthielt die leicht eluierbaren Anteile, vorwiegend A, B, C und D. Es wurde Säule Nr. 2²²) verwendet, die mit 620 g Kieselgur-Wasser-(1:1) beschickt war. Als Eluiermittel diente für Fr. 1–25 mit Wasser gesättigtes Benzol, für Fr. 26–39 Be-Chf-(1:1), für Fr. 40–47 reines Chf, für Fr. 48–53 Chf-Bu-(9:1) und für Fr. 54–57 Chf-Bu-(4:1). Die Durchlaufgeschwindigkeit betrug zuerst ca. 16,5 cm³ pro Std., so dass pro Tag 2 Fraktionen zu ca. 200 cm³ entnommen wurden. Von Fr. 40

Tabelle 9.

Chromatographische Vortrennung von 6,68 g Chf-Extr. an Al_2O_3 .

Fraktions-Nr.	Eluiermittel	Eindampfrückstand			
		Menge roh in mg	Raymond- Reaktion bzw. Papierchromat.	Kristalle	
				Menge in mg	Smp.
1 – 3	Be-Chf-(8:2)	44,1	negativ	amorph	–
4 – 5	Be-Chf-(6:4)	18,6	negativ	amorph	–
6	Be-Chf-(3:7)	313,1	A, B, C, D, E	amorph	–
7	Be-Chf-(3:7)	517,8	C, D, E	amorph	–
8	Be-Chf-(3:7)	160,0	C, D, E, F	amorph	–
9	Be-Chf-(3:7)	108,7	–	19,9	126 – 129°
10	Be-Chf-(3:7)	57,2	C, D, E, F	16,3	130 – 139°
11	Be-Chf-(3:7)	50,3	C, D, E, F	10,7	134 – 140°/ 171 – 175° u. 205°
12 – 13	Be-Chf-(3:7)	66,7	C, D, E, F, G	27,1	126 – 133° (Teil) ca. 145° (Teil) Rest 186 – 216°
14	Chf	304,8	C, D, E, F, G	29,8	133 – 141°
15	Chf	663,1	E, F, FII, G	138,4	235 – 238°
16	Chf	762,9	E, F, FII, G	308,7	173 – 176°
17	Chf	576,7	F, FII, G	258,1	153 – 160°
18 – 27	Chf	1542,7	F, G	1293,8	152 – 157°/ca. 163° 215 – 219°
28 – 31	Chf	183,7	F, G	135,0	145 – 158°/ 163–169°/214–218°
32 – 35	Chf-Me-(99:1)	348,1	F, G	254,7	ca. 150 – 160°
36	Chf-Me-(99:1)	17,9	F, G	amorph	–
37	Chf-Me-(99:1)	18,8	F, G	9,8	275 – 284°
38	Chf-Me-(98:2)	32,5	F, G	amorph	–
39	Chf-Me-(98:2)	20,2	G	amorph	–
40	Chf-Me-(98:2)	7,9	positiv	amorph	–
41 – 43	Chf-Me-(96:4)	40,9	positiv	amorph	–
44 – 45	Chf-Me-(92:8)	23,5	positiv	amorph	–
46	Chf-Me-(85:15)	10,5	positiv	gelblich	–
47	Chf-Me-(70:30)	9,3	positiv	gelblich	–
48 – 52	Me	293,9	G + Schwanz ⁵¹⁾	amorph braun	–
53	Gem ⁵⁰⁾ + 0,5% Eisessig	15,7	positiv	Harz braun	–
54	Gem ⁵⁰⁾ + 1% Eisessig	520	G + Schwanz ⁵¹⁾	Harz braun	–
55	Gem ⁵⁰⁾ + 2% Eisessig	243	schwach +	Harz braun	–
56	Gem ⁵⁰⁾ + 5% Eisessig	168	schwach +	Harz braun	–
57	Gem ⁵⁰⁾ + 10% Eisessig	458	schwach +	Harz braun	–

⁵⁰⁾ Gemisch gleicher Teile Me, Chf und Äthylacetat.⁵¹⁾ Schwanzbildung deutet auf weitere nicht aufgelöste Flecke.

Tabelle 10.
Verteilung II.

Frak- tions- Nr.	Eluiermittel		Eindampfrückstand				
		Menge in cm ³	Menge in mg	Raymond- Reakt. bzw. Papierchro- matogramm	Kristalle		
					Menge in mg	Smp.	Art
1	Be	298	1,3	negativ	amorph		
2	Be	135	2,3	negativ	amorph		
3	Be	256	472,3	A, B, C	131,4	208 – 213°	C
4	Be	155	618,0	C, D, E	320,7	208 – 213°	C
5	Be	262	447,6	C, D, E	208,9	149 – 156°/ 194 – 208°	D + Spur E
6	Be	170	59,8	C, D, E	42,0	149 – 156°/ 194 – 208°	D + Spur E
7	Be	258	16,0	D, E	7,4	149 – 156°/ 194 – 208°	D + Spur E
8	Be	165	2,9		amorph	–	
9	Be	270	3,7		amorph	–	
10	Be	129	2,0		amorph	–	
11	Be	215	9,5		3,9	208 – 211°	E
12	Be	200	13,5	E	9,0	208 – 211°	E
13	Be	239	25,8	E, (F)	19,1	208 – 211°	E
14	Be	153	16,2	E, (F)	12,0	208 – 211°	E
15	Be	248	16,5	E, (F)	9,9	208 – 211°	E + Spur F
16	Be	172	6,1	E, F	amorph	–	
17	Be	233	2,5		amorph	–	
18	Be	178	5,9		amorph	–	
19	Be	212	1,6		amorph	–	
20	Be	168	4,4		amorph	–	
21	Be	243	0,9		amorph	–	
22	Be	161	0,4		amorph	–	
23	Be	292			amorph	–	
24	Be	139	2,9		amorph	–	
25	Be	207			amorph	–	
26	Be-Chf-(1:1)	165	0,8		amorph	–	
27	Be-Chf-(1:1)	295	12,8	F	10,9	146 – 150° (Teil) Rest ca. 225°	F + Spur FII
28	Be-Chf-(1:1)	211	34,0		31,2		F + Spur FII
29	Be-Chf-(1:1)	278	40,2	F	35,1	159 – 162°	F + Spur FII
30	Be-Chf-(1:1)	205	19,8		15,9		F + Spur FII
31	Be-Chf-(1:1)	291	21,9	F, FII	9,0		F II + Spur F
32	Be-Chf-(1:1)	188	7,0		2,6		F II + Spur F
33	Be-Chf-(1:1)	315	10,4	F, FII	4,2		F II + Spur F
34	Be-Chf-(1:1)	215	9,4		5,0		F II + Spur F
35	Be-Chf-(1:1)	297	16,4		11,3	247 – 250°	F II + Spur F
36	Be-Chf-(1:1)	190	12,8	FII	8,4		F II + Spur F

Tabelle 10 (Fortsetzung).

Verteilung II.

Frak- tions- Nr.	Eluiermittel		Eindampfrückstand				
		Menge in cm ³	Menge in mg	Raymond- Reakt. bzw. Papierchroma- togramm	Menge in mg	Kristalle Smp.	Art
37	Be-Chf-(1:1)	355	19,5		13,3		F II + Spur F
38	Be-Chf-(1:1)	151	7,8	FII	3,6		F II + Spur F
39	Be-Chf-(1:1)	353	5,0		amorph	—	
40	Chf	158	4,7	positiv	amorph	—	
41	Chf	295					
42	Chf	205	9,7	G	amorph	—	
43	Chf	321					
44	Chf	206	25,1	G	12,8	217–220° sintert 150°	G
45	Chf	298					
46	Chf	216	13,4	G	amorph	—	
47	Chf	335					
48	Chf-Bu-(9:1)	215	11,2	positiv	amorph	—	
49	Chf-Bu-(9:1)	325		positiv	amorph	—	
50	Chf-Bu-(9:1)	202		positiv	amorph	—	
51	Chf-Bu-(9:1)	330		positiv	amorph	—	
52	Chf-Bu-(9:1)	208		positiv	amorph	—	
53	Chf-Bu-(9:1)	247		positiv	amorph	—	
54	Chf-Bu-(8:2)	145	2,8	positiv	amorph	—	
55	Chf-Bu-(8:2)	290		positiv	amorph	—	
56	Chf-Bu-(8:2)	180	ca. 6	positiv	amorph	—	
57	Chf-Bu-(8:2)	276		positiv	amorph	—	
Total		13127	2017				

an wurden ca. 21 cm³ pro Std. eluiert und je 12 Std. eine Fraktion von ca. 260 cm³ abgetrennt. Über das Ergebnis orientieren Tab. 10 und Fig. 5.

Die Fraktionen 1–2 (Raymond-Reaktion: negativ) wurden verworfen.

Die Fraktionen 3 u. 4 (zusammen 1090 mg) gaben aus Me-Ae nach Impfen mit C (Fr. 11 des Chf-Extr.) zusammen 452,1 mg reines C vom Smp. 208–213°. Die Mutterlauge von Fr. 3 (340 mg) enthielt nach Papierchromatogramm vorwiegend A, B u. C. Es wurde vergeblich versucht, das Gemisch durch Adsorptionschromatographie an Al₂O₃ zu trennen. Daher wurden alle Fraktionen wieder vereinigt. Das regenerierte Material (323 mg) diente für Verteilung IV. Die Mutterlauge von Fr. 4 diente für Verteilung V.

Die Fraktionen 5–7 (zusammen 513,4 mg) gaben aus Me-Ae spontan zusammen 258,3 mg Kristalle vom Doppel-Smp. 149–156°/194–208°, die aus D mit einer Spur E bestanden. Die Mutterlauge diente für Verteilung V.

Die Fraktionen 8–10 kristallisierten nicht und wurden für Verteilung V verwendet.

Die Fraktionen 11–15 (zusammen 81,5 mg) gaben aus An-Ae spontan zusammen 53,9 mg reines E vom Smp. 208–211°. Dieser Stoff kristallisierte aus Me-Ae meist erst nach Impfen. Die Mutterlaugen dienten für Verteilung VI.

Die Fraktionen 16–26 kristallisierten nicht; sie dienten für Verteilung VI.

Tabelle 11.

Verteilung III von 2,947 g Gemisch.

Fraktions-Nr.	Eluiermittel		Eindampfdruckstand				
	Art	Menge in cm ³	Menge in mg	Raymond-Reaktion resp. Papierchromatogramm	Kristalle		
					Menge in mg	Smp.	Art
1–3	Be	726	7,1	negativ	amorph	—	
4–7	Be-Bu-(98:2)	945	31,9	negativ	amorph	—	
8	Be-Bu-(98:2)	230	25,5	C	amorph	—	
9	Be-Bu-(98:2)	231	45,6	C, D, DII	amorph	—	
10	Be-Bu-(98:2)	234	37,4		15,4	143–155°	D
11	Be-Bu-(98:2)	218	15,8		6,3	?	D
12	Be-Bu-(98:2)	230	9,3	(C), D, DII	amorph	—	
13	Be-Bu-(95:5)	229	8,4	D, DII, (E)	amorph	—	
14	Be-Bu-(95:5)	229	4,4		amorph	—	
15	Be-Bu-(95:5)	252	9,4		amorph	—	
16	Be-Bu-(95:5)	232	17,7	D, DII, E, F	9,5	?	E
17	Be-Bu-(95:5)	232	24,3	(D), DII, E, EII, (F)	8,9	217–220°	E
18	Be-Bu-(95:5)	234	27,5		11,8	?	
19	Be-Bu-(95:5)	230	14,4		amorph	—	
20	Be-Bu-(95:5)	230	14,7		amorph	—	
21	Be-Bu-(95:5)	230	11,1	DII, E, EII, F, (FII)	amorph	—	
22	Be-Bu-(95:5)	229	13,8	DII, E, EII, F, (FII)	amorph	—	
23	Be-Bu-(95:5)	229	26,8		13,9		
24	Be-Bu-(95:5)	234	101,7	E, F, FII	82,7	160–162°	F
25	Be-Bu-(95:5)	260	226,7		192,9	167–169°	
26	Be-Bu-(95:5)	245	210,6		170,2		
27	Be-Bu-(95:5)	235	147,6		109,5		
28	Be-Bu-(95:5)	234	93,5	F, FII	66,4	159–162°	F
29	Be-Bu-(95:5)	230	74,0	F, FII	62,7		
30	Be-Bu-(95:5)	230	60,0	F, FII	47,3		F
31	Be-Bu-(95:5)	226	58,5		42,4		
32	Be-Bu-(95:5)	232	52,4	F, FII	40,9		F + Spur FII
33	Be-Bu-(95:5)	229	41,4	F, FII	29,8		
34	Be-Bu-(95:5)	234	40,4	F, FII	28,5	156–166°	F + wenig FII
35	Be-Bu-(95:5)	232	34,2	FII + Spur F	22,8	231–235°	FII
36	Be-Bu-(95:5)	234	32,3		21,6		
37	Be-Bu-(90:10)	233	26,4		19,8	246–250°	
38	Be-Bu-(90:10)	234	21,1		17,4		
39	Be-Bu-(90:10)	233	19,6	FII	17,2	247–250°	FII
40	Be-Bu-(90:10)	234	21,6		16,0		
41	Be-Bu-(90:10)	234	21,9		15,6	254°	FII

Tabelle 11 (Fortsetzung).
Verteilung III von 2,947 g Gemisch.

Frak- tions- Nr.	Eluiermittel		Eindampfrückstand				
	Art	Menge in cm ³	Menge in mg	Raymond- Reaktion resp. Papier- chromato- gramm	Kristalle		
					Menge in mg	Smp.	Art
42	Be-Bu-(90:10)	234	46,9	FII	33,6		FII
43	Be-Bu-(90:10)	237	40,2		25,5		
44	Be-Bu-(90:10)	226	11,3	positiv	amorph	—	
45	Be-Bu-(90:10)	237	4,6	positiv	amorph	—	
46	Be-Bu-(90:10)	238	11,1	positiv	amorph	—	
47	Be-Bu-(90:10)	238	10,5	positiv	amorph	—	
48	Be-Bu-(75:25)	237	27,0	positiv	amorph	—	
49	Be-Bu-(75:25)	239					
50	Be-Bu-(75:25)	239	31,5	positiv	amorph	—	
51	Be-Bu-(75:25)	229					
52	Be-Bu-(75:25)	287	68,3	G	58,9	Nach	G
53	Be-Bu-(75:25)	288	168,1	positiv	135,5	Umkrist.	
54	Be-Bu-(75:25)	284	227,2	positiv	189,0	154–156°/	
55	Be-Bu-(75:25)	285	504,7	positiv	412,5	214–218°	
56	Be-Bu-(75:25)	285	71,4	positiv	53,6		G
57	Be-Bu-(75:25)	286	7,6	positiv	amorph	—	
58	Be-Bu-(75:25)	322		positiv	amorph	—	
59	Be-Bu-(75:25)	330		positiv	amorph	—	
60	Be-Bu-(75:25)	326	28,9	positiv	amorph	—	
61	Be-Bu-(75:25)	326					
62	Be-Bu-(75:25)	325		positiv	amorph	—	
63	Be-Bu-(75:25)	329		positiv	amorph	—	
64	Be-Bu-(75:25)	327	5,3	positiv	amorph	—	
65	Be-Bu-(75:25)	331					
Total		16278	2794				

Die Fraktionen 27–30 (zusammen 106,8 mg) gaben aus Me-Ae nach Impfen mit F 93,1 mg Kristalle, die aus F und einer Spur FII bestanden. Die Mutterlaugen von 27–29 dienten für Verteilung VI.

Die Fraktionen 31–38 (zusammen 105,2 mg) gaben aus Me-Ae nach Impfen mit FII (Impfkristalle aus Fr. 35–43 der Verteilung III) 57,4 mg Kristalle, Smp. 247–250°, die vorwiegend FII und eine Spur F enthielten. Umkristallisieren gab 49,3 mg reines FII vom Smp. 250–252°. Die Mutterlaugen wurden nicht weiter untersucht.

Die Fraktionen 39–43 waren amorph und wurden nicht weiter untersucht.

Die Fraktionen 44 u. 45 (zusammen 25,1 mg) gaben aus Me-Ae spontan 12,8 mg G in Nadeln, Smp. 217–220° (Sintern bei ca. 150°). Die Mutterlauge wurde nicht untersucht.

Die Fraktionen 46–57 waren amorph und wurden nicht weiter untersucht.

Verteilung III. Hierfür dienten die Fr. 23–30 des Ae-Extr. (Tab. 8, 328,2 mg) sowie vom Chf-Extr. (Tab. 9) die Fr. 15–17, die Mutterlaugen von Fr. 18–27, die Fr. 28–36, die Mutterlauge von Fr. 37 und die Fraktionen 38–43, total 2947 mg Material. Dieses enthielt vorwiegend E, F, FII und G. Es wurde Säule Nr. 3 verwendet, die mit

Tabelle 12.

Verteilung IV von 323 mg Gemisch an Formamid-Säule.

Frak- tions- Nr.	Eindampfrückstand nach Entfernung von Formamidresten				
	Menge in mg	Raymond-Reaktion bzw. Papierchromatogramm	Kristalle (roh)		
			Menge in mg	Smp.	
1	1,6	negativ	amorph	—	
2	14,3	negativ	amorph	—	
3	9,0	α schwach	2,7	168–174°/ 199–205°	α
4	9,2	α			
5	8,2	α + Spur α II u. β	amorph	—	
6	3,7	α , α I, α II, β			
7	3,0	α , α I, α II, β	amorph	—	
8	2,1	α , α I, α II, β	amorph	—	
9	2,1		amorph	—	
10	3,2	β , A	amorph	—	
11	3,4		amorph	—	
12	4,6	A	amorph	—	
13	4,6		amorph	—	
14	4,9	A + Spur B	amorph	—	
15	4,5		amorph	—	
16	11,6	A, B	« 0,1	ca. 92–125°	vermutl. A
17	7,5	A, B	amorph	—	
18	9,1	A, B	amorph	—	
19	8,0	A, B, C	amorph	—	
20	10,4	A, B, C	amorph	—	
21	11,3	B, C	amorph	—	
22	10,4		amorph	—	
23	10,2	B, C	amorph	—	
24	4,5		amorph	—	
25	7,4	C + wenig B	amorph	—	
26	8,6	C	amorph	—	
27	6,7	C		—	
28	5,7	C	13,2	215–216°	C
29	5,1				
30	1,2		5,6	209–220°	
31	3,8				
32	7,3		3,8		
33	7,6	C	3,6	219–224°	
34	5,2		amorph	—	
35	3,7		amorph	—	
36	4,0		amorph	—	
37	3,7	C + wenig D, ev. Spur CII	amorph	—	
38	2,2		amorph	—	
39	2,5		amorph	—	
40	8,0		amorph	—	
41	2,5		amorph	—	
42	3,7	C, D, E, F, ev. Spur CII	amorph	—	
43	1,5	fast negativ	amorph	—	
Total	251,8				

1,5 kg Kieselgur-Wasser-(1:1) beschickt war. Durchflussgeschwindigkeit von Fr. 1 52 ca. 19,5 cm³ pro Std. (täglich zwei Fraktionen zu durchschnittlich 232 cm³), ab Fr. 53 ca. 32 cm³ pro Std. mit Fraktionen von 286 cm³ pro 9 Std. (Fr. 53–57) und zu 335 cm³ pro 10½ Std. (Fr. 57–65). Über das Resultat orientieren Tab. 11 und Fig. 6.

In diesem Verteilungschromatogramm wurde erstmals das Vorhandensein der Stoffe DII und EII bemerkt. Die Menge war aber für eine präparative Isolierung nicht ausreichend.

Die Fr. 1–7 waren *Raymond*-negativ.

Die Fr. 8–9 kristallisierten nicht. Sie dienten zusammen mit Fr. 7 (u. anderem Material aus Verteilung II) für Verteilung V.

Die Fraktionen 10 u. 11 (zusammen 53,2 mg) gaben aus Me-Ae nach Impfen 21,7 mg reines D vom Smp. 143–155°. Die Mutterlaugen dienten für Verteilung V.

Die Fr. 12–15 kristallisierten nicht; sie dienten für Verteilung V.

Die Fr. 16–18 (zusammen 69,5 mg) gaben aus An-Ae, dann aus Me-Ae 30,2 mg reines E, Smp. 217–220°. Die Mutterlaugen dienten für Verteilung VI.

Die Fr. 19–22 kristallisierten nicht, sie dienten für Verteilung VI.

Die Fr. 23–31 (zusammen 999 mg) gaben aus Me-Ae 759 mg reines F, Smp. 159–162°. Die Mutterlaugen dienten für Verteilung VI.

Die Fr. 32–34 (zusammen 134 mg) gaben aus Me-Ae 99,2 mg Kristalle, Smp. 156–160°, die nach Papierchromatogramm ein Gemisch von F und FII waren. Sie wurden nicht getrennt, auch die Mutterlauge wurde nicht getrennt.

Die Fr. 35–43 (zusammen 264 mg) gaben aus Me-Ae oder reinem Me 189,5 mg Kristalle, deren Smp. von 231–235° bis ca. 250–254° lagen. Sie bestanden vorwiegend aus FII mit wenig F. Umkristallisieren aus Me-Ae gab 166,5 mg reines FII vom Smp. 250–252°. Die Mutterlaugen wurden nicht getrennt.

Die Fr. 44–51 kristallisierten nicht und wurden nicht weiter untersucht.

Die Fr. 52–56 (zusammen 1040 mg) gaben aus Me-Ae nach Impfen 849,5 mg G vom Doppel-Smp. 154–156°/214–218°. Der braune Mutterlauge-Rückstand (190 mg, noch Lösungsmittel-haltig) wurde mit 48,6 mg aus der Mutterlauge der Fr. 19–30 von Verteilung I vereinigt und das Ganze (nach guter Trocknung 131,6 mg) an 2,5 g Al₂O₃ chromatographiert. Die mit Chf sowie Chf-Me-Gemischen von 2–8% Me-Gehalt eluierten Anteile (101,6 mg) gaben aus Me-Ae noch 53,1 mg G in farblosen Kristallen vom Smp. 146–151° oder Doppel-Smp. 151–153°/215–ca. 240°. Die Mutterlauge (41,4 mg Rückstand) enthielt nach Papierchromatogramm ausser G auch H; auf Isolierungsversuche wurde verzichtet.

Verteilung IV. Hierfür dienten die 323 mg Material aus Mutterlauge der Fr. 3 von Verteilung II, das beim Trennungsversuch an Al₂O₃ regeneriert worden war. Es enthielt die am leichtesten eluierbaren Komponenten. Vorversuche mit Papierchromatogrammen zeigten, dass von den geprüften Systemen einzig Formamid als stationäre Phase eine gute Trennung gab. Für die Trennung wurde eine Säule Nr. 1²²) verwendet und diese mit 240 g einer Mischung von gereinigter Kieselgur und entsäuertem Formamid¹⁹) zu gleichen Teilen gefüllt. — Eluiert wurde zuerst mit Be-Chf-(4:1), von Fr. 32 an mit Be-Chf-(7:3) und von Fr. 38 an mit Chf, die durch Schütteln mit Formamid gesättigt waren. Durchlaufgeschwindigkeit ca. 6,5 cm³ pro Std. Die ersten 18 Fraktionen wurden alle 7 Std. abgetrennt und betrugen ca. 46 cm³, später wurden Fraktionen zu ca. 63 cm³ alle 9½ Std. entnommen. Über das Resultat orientieren Tab. 12 und Fig. 7.

Die rohen Eindampfrückstände enthielten jeweils ca. 2 g Formamid. Um dieses zu entfernen, wurde der rohe Rückstand jeder Fraktion zunächst bei 0,01 Torr ca. 15' auf 50° erwärmt, in Chf-Ae-(1:3) aufgenommen, zweimal mit Wa. dann mit Sodalösung und Wa. gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft.

In dieser Verteilung wurden die nur in kleiner Menge vorhandenen Stoffe α , α I, α II und β erstmals beobachtet. α I und α II waren nur in Spuren anwesend. Die Flecke von α I und α II wurden erst sichtbar, wenn 0,15 mg der rohen Fraktionen auf dem Papier aufgetragen wurden.

Die Fraktionen 1–2 waren *Raymond*-negativ (nicht untersucht).

Die Fraktionen 3–5 enthielten nach Papierchromatogramm nur α . Sie wurden vereinigt (26,4 mg braunes Öl) und zur Reinigung in 10 cm³ 70-proz. Methanol gelöst und viermal mit je 5 cm³ Petroläther ausgeschüttelt. Die Petrolätherphasen wurden noch einmal mit 5 cm³ 70-proz. Methanol gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Sie gaben 6,8 mg Rückstand (braunes Öl, *Raymond*-negativ, verworfen). Die 70-proz. Methanol-Phasen gaben beim Eindampfen 18,9 mg Rückstand, der noch braun gefärbt war. Er wurde an 0,6 g Al₂O₃ chromatographiert. Die ersten 5 Fraktionen (eluiert mit Pe, Pe-Be-(1:1), Be, Be-Chf-(9:1) und -(8:2)) gaben nur ca. 0,2 mg braunes Öl (*Raymond*-Reaktion: negativ, verworfen).

Fr. 6 (4,2 mg farbl. Schaum, eluiert mit Be-Chf-(1:1)) gab aus An-Ae 1,1 mg rohes α in Kristallen vom Doppel-Smp. 168–174°/199–205°. Die Mutterlauge wurde mit Fr. 7 u. 8 (zusammen 2,5 mg farbl. Schaum, eluiert mit Be-Chf-(1:1)) vereinigt und gab noch 1,6 mg Kristalle vom Doppel-Smp. 164–171°/204–208°. Die vereinigten Kristalle wurden aus An-Ae umkristallisiert und gaben 0,7 mg α in Blättchen vom Doppel-Smp. 173–175°/211–212° (Umwandlung in Nadeln von ca. 150° an). Die Mutterlauge vom Umkristallisieren wurde zur hydrolytischen Spaltung verwendet.

α II zeigte im Papierchromatogramm bei direktem Vergleich genau gleiche Laufstrecken wie Odorosid A und β solche wie Odorosid B. Versuche, den Stoff zu kristallisieren, misslangen auch nach Impfen mit Odorosid B.

Fr. 8 (2,1 mg) diente zur hydrolytischen Spaltung (siehe unten). Die Fr. 6, 7 und 9 wurden nicht weiter untersucht.

Die Fr. 10–16 (zusammen 41,4 mg), die vorwiegend A enthielten, waren amorph⁵²⁾ und dienten zur hydrolytischen Spaltung (siehe unten).

Die amorphen Fr. 17–24 (zusammen 88,2 mg), welche die Hauptmenge B enthielten, dienten zur hydrolytischen Spaltung (siehe unten).

Die Fr. 25 u. 26 waren amorph und wurden nicht weiter verarbeitet.

Die Fr. 27–34 (zusammen 42,6 mg) gaben aus Me-Ae oder Me-Ae-Pe 26,2 mg reines C, Smp. 216–221°.

Die Fr. 35–43 (zusammen 33,8 mg) kristallisierten nicht und wurden nicht untersucht.

Verteilung V. Hierfür dienten 571,1 mg Material, das sich aus den folgenden Anteilen zusammensetzte: Mutterlaugen der Fr. 4–7 und die Fr. 8–10 von Verteilung II, Fr. 7–9, Mutterlaugen von Fr. 10–11 und Fr. 12–15 von Verteilung III. Es wurde Säule Nr. 2²²⁾ verwendet, die mit 500 g Kieselgur-Formamid-(1:1) (wie bei Verteil. IV) beschickt war. Die Bedingungen der Elution sind aus Tab. 13 ersichtlich.

Tabelle 13.

Bedingungen der Verteilung V.

Fraktionen-Nr.	Eluiermittel	Durchschnittl. Volumen jeder Fraktion	Durchflussgeschwindigkeit	Fraktionswechsel
1–3	Be-Chf-(1:1)	60 cm ³	14 cm ³ pro Std.	je 4 Std.
4–23	Be-Chf-(1:1)	120 cm ³	24 cm ³ pro Std.	je 5 Std.
24–37	Be-Chf-(1:1)	150 cm ³	20 cm ³ pro Std.	je 7½ Std.
38–44	Be-Chf-(1:1)	170 cm ³	20 cm ³ pro Std.	je 8½ Std.
45–46	Chf	170 cm ³	20 cm ³ pro Std.	je 8½ Std.
47–49	Chf	145 cm ³	18 cm ³ pro Std.	je 8 Std.
50–53	Chf	120 cm ³	16 cm ³ pro Std.	je 8 Std.

⁵²⁾ Fr. 16 gab eine Spur Kristalle, Smp. 92–125° (vielleicht A od. B). Die Menge reichte auch für papierchromatogr. Prüfung nicht aus. Die anderen Fraktionen liessen sich auch durch Impfen mit diesem Material nicht kristallisieren.

Die Reinigung der Eindampfrückstände geschah wie bei Verteilung IV. Das Ergebnis ist aus Fig. 8 ersichtlich.

Die Fr. 1–3 gaben mit *Raymond's* Reagens keine Färbung, alle anderen reagierten positiv. Im Papierchromatogramm liessen sich die folgenden Stoffe in den angegebenen Fraktionen nachweisen. A in Fr. 6–8, B in Fr. 6–8, C in Fr. 6–16, CII in Fr. 13–17, D in Fr. 16–32, DII in Fr. 24–42, E in Fr. 28–43, EII in Fr. 43.

Die Fr. 4 u. 5 waren amorph. Nach Papierchromatogramm enthielten sie geringe Mengen α II und β ; sie wurden nicht weiter untersucht.

Fr. 6 war amorph, enthielt nach Papierchromatogramm C und wenig A und B, wurde aber nicht weiter untersucht.

Die Fr. 7–12 (197,0 mg) gaben aus Me-Ae 111,1 mg C, die zwischen 223 und 240° schmolzen. Die Mutterlauge von Fr. 9 gab noch 10,8 mg Kristalle vom Smp. 195–209°. Diese Kristalle und die Mutterlaugen wurden nicht untersucht.

Die Fr. 13–17 kristallisierten nicht; sie wurden nicht untersucht.

Die Fr. 18–23 (46,6 mg) bestanden nach Papierchromatogramm aus reinem D und gaben aus Me-Ae 25,2 mg krist. D, Smp. 154–158°.

Die Fr. 24–26 (37,1 mg) gaben aus Me-Ae 19,8 mg Kristallgemisch, Doppel-Smp. 130–133°/223–230° (Gemisch von D + DII).

Die Fr. 27–41 (98 mg, enthielten nach Papierchromatogramm vorwiegend D, DII u. E) gaben aus Me-Ae insgesamt 59 mg Kristallgemisch (diente zur Isolierung von DII, siehe unten). Die verbleibende Mutterlauge (39,8 mg, enthielten nach Papierchromatogramm noch vorwiegend D + DII + E) wurde an Al_2O_3 chromatographiert, worauf sich noch 13,1 mg Kristallgemisch (D + DII + E) abtrennen liessen. Die amorphen Anteile (9,8 mg) enthielten nach Papierchromatogramm ca. 30% D, 4% DI, 15% DII, 40% DIII, 10% E und 1% EI. Dieses Gemisch diente zur Aufnahme des UV.-Spektrums (vgl. Kurve Gem in Fig. 12) sowie zur partiellen Hydrolyse⁵³).

Die Fr. 42–53 (10,7 mg) kristallisierten nicht und wurden nicht untersucht.

Verteilung VI. Hierfür dienten 249,6 mg Material, das vorwiegend E + F enthielt und den folgenden Fraktionen entstammte: Fr. 4 u. Mutterl. von Fr. 5 u. 6 von Verteilung I, Mutterl. Fr. 11–15, Fr. 16–26 u. Mutterl. 27–29 von Verteilung II, Mutterl. Fr. 16–18, Fr. 19–22 u. Mutterl. Fr. 23–31 von Verteilung III. Es wurde Säule Nr. 1²²) verwendet. Die Füllung wurde wie folgt bereit: 120 g trockene gereinigte Kieselgur wurden 24 Std. mit 720 cm³ Chf geschüttelt. Dann wurden 100 g reinstes wasserfreies Formamid unter kräftigem Rühren zuge tropft. Die Tragersubstanz adsorbierte dieses innerhalb weniger Min. und schied sich hierauf als breiige Masse aus. Anschliessend wurde das Ganze noch 24 Std. geschüttelt und dann in die Säule gefüllt. Beim Füllen und beim Chromatographieren wurde Feuchtigkeit ausgeschlossen. Als Eluiermittel diente Chf, gesättigt mit Formamid. Durchlaufgeschwindigkeit 12 cm² pro Std. mit täglich 5 Fraktionen zu 54–57 cm³. Über das Resultat orientieren Tab. 14 und Fig. 9.

Die Fr. 5 u. 6 (41,3 mg) gaben aus Me-Ae 4,6 mg reines E, Smp. 221–224°. Die Mutterlauge enthielt nach Papierchromatographie neben DII, E und EII noch eine neue Substanz, EI (der Fleck lag zwischen E und EII). Die Laufstrecke entsprach genau derjenigen von 16-Anhydro-strospesid.

Die Fr. 7–9 waren amorph. In Fr. 7 u. 8 liess sich ebenfalls EI im Papierchromatogramm nachweisen.

Die Fr. 10–13 (33,8 mg) gaben aus Me-Ae 22,2 mg reines F, Smp. 150–155°. Die Mutterlaugen enthielten nach Papierchromatogramm nur F. Sie wurden nicht weiter untersucht.

Die Fr. 14–21 kristallisierten nicht und wurden nicht untersucht.

⁵³) Da DII aus diesem Gemisch auch nach partieller Hydrolyse und Acetylierung nicht in analysereiner Form isoliert werden konnte, wird auf genaue Beschreibung verzichtet.

Tabelle 14.

Verteilung VI von 249,6 mg Material an Formamid-Säule.

Frak- tions- Nr.	Eindampfdruckstand				
	Menge in mg	Papier- chromatographie	Kristalle		
			Menge in mg	Smp.	Art
1	34,7	D (schwach)	amorph	—	
2	22,5		amorph	—	
3	7,6	D, DII + Spur E	amorph	—	
4	11,1	D, DII, E, EII	amorph	—	
5	20,6	DII, E, EI, EII	4,0	221 – 224 ⁰	E
6	20,7	DII, E, EI, EII	0,6	ca. 220 ⁰	E
7	13,9	DII, E, EI, EII	amorph	—	
8	27,8	E, EI, EII, F	amorph	—	
9	13,3	EII, F	amorph	—	
10	10,2	F + Spur EII	9,0	ca. 155 ⁰	F
11	10,5	F	4,5	151 – 154 ⁰	F
12	7,2	F	4,5		F
13	5,9	F	4,2	150 – 155 ⁰	F
14	4,2	F	amorph	—	
15	3,2	positiv	amorph	—	
16	0,9	positiv	amorph	—	
17	0,8	positiv	amorph	—	
18	0,2	positiv	amorph	—	
19	1,1	positiv	amorph	—	
20	0,9	positiv	amorph	—	
21	—	positiv	amorph	—	
Total	217,3				

Beschreibung und Identifizierung der isolierten Stoffe.

Digistrosid (Glykosid α). Aus An-Ae farblose Blättchen, Doppel-Smp. 173 – 175⁰/211 – 212⁰ (Umwandlung in Nadeln ab 150⁰). *Keller-Kiliani*-Reaktion: positiv. Farb-reaktion mit 84-proz. H₂SO₄ (vgl. Tab. 5) war gleich wie bei Odorosid A.

Hydrolytische Spaltung: 1,9 mg Digistrosid (Mutterlaugenprodukt vom Umkristallisieren der Rohkristalle) in 0,2 cm³ Methanol und 0,15 cm³ 0,1-n. wässriger H₂SO₄ 30 Min. unter Rückfluss gekocht. Aufarbeitung nach früherer Vorschrift⁵⁴⁾ gab 1,7 mg rohes Genin und ca. 0,3 mg rohen Zuckersirup. Letzterer zeigte im Papierchromatogramm⁴³⁾ eine genau gleiche Laufstrecke wie D-Sarmentose (vgl. Tab. 7). Das rohe Genin gab aus Me-Ae 0,8 mg farblose Kristalle, Smp. 232 – 238⁰ (Sintern ab 225⁰). Authentisches Digitoxigenin zeigte Smp. 228 – 234⁰, die Mischprobe schmolz bei 230 – 239⁰. Die Laufstrecke im Papierchromatogramm (vgl. Fig. 11a) war gleich wie bei Digitoxigenin; gleichzeitig chromatographiertes Uzarigenin zeigte eine deutlich kleinere Laufstrecke.

Hydrolyse eines Gemisches von α , α I, α II, β und A. Da die Glykoside α I, α II und β nicht in reinem Zustand isoliert werden konnten, wurden 2 mg von Fr. 8 er Verteilung IV wie oben hydrolysiert. Diese Fraktion enthielt nach Papierchromatogramm die Stoffe α , eine Spur α I, α II, β und eine Spur A. Falls diese Stoffe die in Tab. 3 angedeutete Zusammensetzung besitzen, sollte aus α I und β Uzarigenin, aus α und α II Digitoxigenin und aus A Periplogenin entstehen. Daneben wären als Zucker D-Diginose und D-Sarmentose zu erwarten.

⁵⁴⁾ S. Rangaswami & T. Reichstein, Helv. **32**, 939 (1949).

Der Versuch lieferte 1,6 mg rohes Genin-Gemisch und ca. 0,4 mg rohen Zucker. Letzterer gab im Papierchromatogramm⁴³⁾ 2 Flecke, deren Laufstrecken mit D-Diglucose und D-Sarmentose übereinstimmten. Das Geningemisch gab im Papierchromatogramm (Nr. 4 in Fig. 11a) zwei starke und einen schwachen Fleck; letzterer entsprach Periplogenin, die zwei ersten Digitoxinin und Uzarigenin. 1,2 mg Geningemisch wurden weiter mit je 0,024 cm³ Acetanhydrid und abs. Pyridin 2 Tage bei 20° stehengelassen. Die übliche Aufarbeitung gab 1 mg neutrales Rohprodukt. Dieses zeigte im Papierchromatogramm (Nr. 8 in Fig. 11c) einen starken Doppelfleck, dessen Laufstrecke genau einem Gemisch von 3-O-Acetyl-digitoxinin und 3-O-Acetyl-uzarigenin entsprach. Daneben wurde noch ein sehr schwacher Fleck erhalten, der 3-O-Acetyl-periplogenin entsprach.

Glykosid A. Dieser Stoff konnte bisher nicht kristallisiert werden. Zum Nachweis der Konstitution wurden die Fraktionen 10–16 der Verteilung IV, die fast alle nahezu reines A enthielten, vereinigt (41,4 mg blassgelber Schaum), in 2 cm³ Methanol gelöst, mit 2 cm³ 0,1-n. H₂SO₄ versetzt und 30' unter Rückfluss gekocht. Aufarbeitung wie oben gab 36,0 mg rohes Genin und 7,0 mg bei 0,01 Torr und 70–90° Badtemp. dest. farblosen Zuckersirup. Letzterer zeigte $[\alpha]_D^{25} = +22,6^\circ \pm 4^\circ$ ($c = 0,65$ in Wasser, nach 18 Std.). Die wässrige Lösung wurde bei 12 Torr und 24° über CaCl₂ eingedampft. Der Rückstand in An-Ae aufgenommen, filtriert, gab 4,7 mg Sirup. Aus Ae-Pe bei 0° (Impfen) 3,9 mg krist. D-Sarmentose, Smp. 67–72°. Die Mischprobe mit authentischer D-Sarmentose schmolz bei 65–67°. Der Zucker zeigte auch im Papierchromatogramm⁴¹⁾ dieselbe Laufstrecke wie D-Sarmentose.

Die 36 mg rohes Genin gaben aus Me-Ae 12,6 mg farblose viereckige Plättchen, Smp. 133–137°, nach Umkristallisieren 10,3 mg mit mehrfachem Smp. 140°/160°/190°/202–203°, $[\alpha]_D^{25} = +27,7^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 0,910$ in Me). Authentisches Periplogenin schmolz bei 230–234°, die Mischprobe teilweise bei ca. 170°, Hauptmenge bei 229–230°. Die Farbreaktionen mit 84-proz. H₂SO₄ waren gleich, ebenso die Laufstrecken im Papierchromatogramm, System: Fmd-An-(1:3): Be-Chf-(9:1) sowie -(7:5).

3-O-Acetyl-periplogenin aus A. 11,7 mg krist. Genin aus A wurden in 0,12 cm³ abs. Pyridin und 0,12 cm³ Acetanhydrid 2 Tage bei 23° stehengelassen. Die übliche Aufarbeitung gab 13,6 mg neutrales Rohprodukt. Aus Me-Ae-Pe 9,6 mg Kristalle, Smp. 215–238°, nach zweifachem Umkristallisieren aus Me-Ae 6,5 mg farblose Kristalle, Smp. 224–227°, $[\alpha]_D^{25} = +46,5^\circ \pm 2,5^\circ$ ($c = 0,87$ in Chf).

C₂₅H₃₆O₈ (432,54) Ber. C 69,42 H 8,39% Gef. C 68,52; 70,39 H 8,35; 10,62% (OAB)

Nach mehrmaligem Umkristallisieren wurde ein Smp. von 242–246° erhalten.

Authentisches 3-O-Acetyl-periplogenin schmolz bei 230–242°, Misch-Smp. mit den bei 224–227° schmelzenden Kristallen: 224–225°. Die Farbreaktionen mit 84-proz. H₂SO₄ waren gleich, ebenso die Laufstrecken im Papierchromatogramm, System: Fmd-An-(1:3): Be.

18,7 mg Periplogenin-Mutterlauge aus A wurden analog acetyliert. Das Rohprodukt (21,2 mg) gab 4,9 mg Kristalle, die Mutterlauge aus beiden Ansätzen nach Chromatographie an Al₂O₃ noch 2,2 mg. Die vereinigten Kristalle (7,1 mg) gaben aus Me-Ae 6,9 mg kleine Kristalle, Smp. 220–225°.

Glykosid B (11-Dehydro-sarmentocymarin). Auch dieses Glykosid konnte nicht rein isoliert werden. Die Fraktionen 17–24 der Verteilung IV, die je ca. 40% A u. B sowie ca. 20% C enthielten (zusammen 88,2 mg), wurden in 4,4 cm³ Methanol mit 4,4 cm³ 0,1-n. H₂SO₄ 30' gekocht. Aufarbeitung wie oben gab 65 mg rohes Genin-Gemisch und 4,7 mg destillierten Zuckersirup⁶⁵⁾. Letzterer gab aus Ae-Pe (Impfen) bei 0° 2,2 mg krist. D-Sarmentose, Smp. 68–72°, $[\alpha]_D^{25} = +2^\circ \pm 23^\circ$ ($c = 0,086$ in Wasser nach 48 Std.).

Misch-Smp. mit authentischer D-Sarmentose: 65–68°. Die Kristalle zeigten im Papierchromatogramm⁴³⁾ genau dieselbe Laufstrecke wie D-Sarmentose (Rf = 0,723).

⁵⁵⁾ Aufarbeitung nach Rangaswami & Reichstein⁵⁴⁾. Wahrscheinlich ging beim Ausschütteln der wässrigen Phase mit reinem Chf ein Teil Zucker verloren. Bei den anderen Hydrolysen wurde daher ein Gemisch von Chf-Ae-(2:1) zur Extraktion des Genins verwendet, was bessere Ausbeuten an Zucker gab.

Die Mutterlauge gab einen Doppelfleck, wobei der Begleiter der D-Diginose ($R_f = 0,674$) entsprach.

Das rohe Geningemisch (65 mg) gab aus An-Ae 20,3 mg Kristalle, die nach Papierchromatogramm ein Gemisch von Periplogenin und Desarogenin (= 11-Dehydro-sarmentogenin) waren. Die amorphe Mutterlauge enthielt daneben noch einen dritten Stoff, dessen Laufstrecke zwischen beiden lag.

Vorversuche (siehe unten) ergaben, dass sich die Benzoylderivate von Periplogenin und Desarogenin durch Chromatographie trennen lassen und bei der Mischprobe eine Depression zeigen. Zur Unterscheidung ist auch die Farbreaktion mit konz. H_2SO_4 (Tab. 6) geeignet. Daher wurde das gesamte rohe Geningemisch (65 mg Kristalle u. Mutterlaugeprodukte) in 1,3 cm³ abs. Pyridin gelöst, bei 0° mit 0,45 cm³ Benzoylchlorid versetzt und 3 Std. bei 0° sowie 12 Std. bei 20° stehengelassen. Anschliessend wurde mit 0,65 cm³ Methanol versetzt und noch 2 Std. stehengelassen. Die übliche Aufarbeitung gab 133,6 mg neutrales Rohprodukt, das an 4 g Al_2O_3 chromatographiert wurde.

Die Fr. 1–5 (eluiert mit Pe-Be-Gemischen, reinem Be u. Be-Chf-(9:1)) gaben nur 33,9 mg Öl, *Raymond*-Reaktion: negativ (verworfen).

Fr. 6–7 (7,5 mg, eluiert mit Be-Chf-(4:1)) gaben aus Me-Ae oder reinem Me 2,6 mg Kristalle, Smp. 235–248°, nach Umkristallisieren 1,7 mg farblose schiffchenförmige Nadeln, Smp. 247–249°, $[\alpha]_D^{25} = +32^\circ \pm 11^\circ$ ($c = 0,188$ in Chf). Misch-Smp. mit 3-O-Benzoyl-desarogenin vom Smp. 225–226°: 214–225,5°.

Dieses Präparat wurde nicht weiter untersucht. Die Mutterlaugen der Fr. 6–7 (4,9 mg) dienten für das 2. Chromatogramm.

Die Fr. 8–10 (18,6 mg, eluiert mit Be-Chf-(4:1) und -(3:1)) gaben aus Me-Ae nach Impfen mit O-Benzoyl-desarogenin 16,2 mg Kristallgemisch, Smp. ca. 207–230°; sie dienten für das 2. Chromatogramm.

Die Fr. 11–19 (27,0 mg, eluiert mit Be-Chf-(3:1), -(7:3) u. -(1:1)) gaben aus Me-Ae 24 mg 3-O-Benzoyl-periplogenin, Smp. ca. 242–245°⁵⁶⁾. Umkristallisieren lieferte 21,3 mg vom Smp. 242–247°, $[\alpha]_D^{25} = +53,1^\circ \pm 3^\circ$ ($c = 0,751$ in Chf).

$C_{30}H_{38}O_6$ (494,60) Ber. C 72,85 H 7,74% Gef. C 72,71 H 7,91% (OAB)

Misch-Smp. mit authentischem Material: 242–245°.

Die Mutterlaugen von Fr. 6–7 sowie die gesamten Fr. 8–10 (zusammen 23,5 mg) wurden nochmals an 0,8 g Al_2O_3 chromatographiert. Die mit Be-Ae-(7:3), -(2:3) sowie mit reinem Äther eluierbaren Anteile gaben aus Me-Ae 3 mg reinstes 3-O-Benzoyl-desarogenin, Smp. 227–230° (Mischprobe, Farbreaktionen).

Die späteren Fraktionen gaben eine Spur Kristalle vom Smp. 280–285° sowie 5,6 mg krist. 3-O-Benzoyl-periplogenin, Smp. 233–235° (Mischprobe, Farbreaktionen).

3-O-Benzoyl-periplogenin (Vergleichspräparat). 40 mg Periplogenin (authentisch aus Periplocyamarin aus *Strophanthus Emini*) vom Tripel-Smp. 134–140°/152–160°/180–190° wurden mit 0,8 cm³ abs. Pyridin und 0,28 cm³ Benzoylchlorid wie oben behandelt. Das neutrale Rohprodukt (101,9 mg) gab aus Me-Ae-Pe oder An-Ae-Pe 44,1 mg farblose, meist rechteckige, bisweilen auch längliche sechseckige Plättchen oder flache Stäbchen, meist gerade, seltener schief abgeschnitten oder symmetrisch zugespitzt, Smp. 232–238° (Zers.)⁵⁸⁾, $[\alpha]_D^{25} = +53,6^\circ \pm 1^\circ$ ($c = 2,0$ in Chf).

$C_{30}H_{38}O_6$ (494,60) Ber. C 72,85 H 7,74% Gef. C 72,61 H 7,79% (OAB)

3-O-Benzoyl-desarogenin (Vergleichspräparat). 50 mg Desarogenin (= 11-Dehydro-sarmentogenin)²⁵⁾ wurden wie oben benzyliert. Das Rohprodukt (211 mg)

⁵⁶⁾ Es gab mit H_2SO_4 eine fast gleiche Farbreaktion wie O-Benzoyl-periplogenin; vermutlich lag ein Gemisch mit etwas O-Benzoyl-desarogenin vor.

⁵⁷⁾ Es wurden teilweise Nadeln, Smp. 241–243°, teilweise Blättchen, Smp. 249–254° erhalten. Beide Formen zeigten dieselbe Drehung und gleiche Farbreaktionen.

⁵⁸⁾ Je nach Kristallgrösse und Erhitzungsgeschwindigkeit gelegentlich bis 246–252°.

gab aus Me-Ac, dann aus An-Ac 50 mg farblose Blättchen od. flache Nadeln, Smp. 223–226° (nach Zerreiben ca. 218–222°⁵⁹), $[\alpha]_D^{25} = -11,7^\circ \pm 1,5^\circ$ ($c = 1,86$ in Chf).

$C_{30}H_{36}O_6$ (492,59) Ber. C 73,14 H 7,37% Gef. C 72,97 H 7,50% (OAB)

3-O-Benzoyl-11-O-acetyl-sarmentogenin (Vergleichspräparat). 51 mg 11-O-Mono-acetyl-sarmentogenin²⁵) wie oben benzyliert, gaben 134,8 mg neutrales Rohprodukt. Die Chromatographie an Al_2O_3 lieferte 61,0 mg *Raymond*-positives Material. Aus An-Ac 50,8 mg farblose sechseckige Plättchen (parallel verwachsen), Smp. 232,5–233°, $[\alpha]_D^{25} = +10,1^\circ \pm 1,5^\circ$ ($c = 1,54$ in Chf).

$C_{32}H_{40}O_7$ (536,64) Ber. C 71,62 H 7,51% Gef. C 71,71 H 7,64% (OAB)

Vanderosid (Glykosid C). Aus Me-Ac farblose Plättchen, teilweise mit abgeschragten Ecken, Smp. 217–222°. Aus Wasser lange, feine, garbenförmig verwachsene Nadeln, Smp. 171–175°, $[\alpha]_D^{25} = +7,8^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,32$ in Chf).

$C_{30}H_{46}O_8$ Ber. C 67,39 H 8,67 –OCH₃ 5,81%

(534,67) Gef. „ 67,25; 67,10 „ 8,75; 8,80 „ 6,31% (OAB) (A.P.)

Keller-Kiliani-Reaktion: positiv. Farbreaktionen, UV.-Absorptionsspektrum und biolog. Prüfung siehe Theoret. Teil.

4-O-Acetyl-vanderosid. 31 mg Vanderosid in 0,31 cm³ abs. Pyridin und 0,31 cm³ Acetanhydrid 2 Tage bei 22° stengelassen. Die übliche Aufarbeitung gab 36 mg neutrales Rohprodukt. Aus Methanol 29,2 mg lange, feine Nadeln, Smp. 190–192°. Umkristallisieren gab Nadeln, Smp. 195–197°, $[\alpha]_D^{25} = +11,6^\circ \pm 1,5^\circ$ ($c = 1,64$ in Chf).

$C_{32}H_{48}O_9$ (576,70) Ber. C 66,64 H 8,39%

$C_{32}H_{48}O_9 + H_2O$ (594,72) „ „ 64,62 „ 8,48%

Gef. Präp. 1 (Trocknung 3 Std. 100°)

Gewichtsverlust 2,78; 2,87% C 64,65; 65,31 H 8,65; 8,51% (OAB) (A.P.)

Gef. Präp. 2 (Trocknung 3 Std. 80°)

Kein Gewichtsverlust C 64,58 H 8,58% (OAB)

4'-O-Benzoyl-vanderosid. 40,0 mg Vanderosid wurden wie oben benzyliert und gaben 178,1 mg neutrales Rohprodukt. Die Chromatographie an 3,4 g Al_2O_3 lieferte 49,7 mg *Raymond*-positives Material. Aus Me-Ac-Pe 39,7 mg flache, beidseitig zugespitzte Nadeln, Smp. 211–237°. Nach Umkristallisieren 38,7 mg Kristalle, Smp. 216–221°, $[\alpha]_D^{25} = +11,0^\circ \pm 1,5^\circ$ ($c = 1,46$ in Chf).

$C_{37}H_{50}O_9$ Ber. C 69,57 H 7,89 O 22,54%

(638,77) Gef. „ 69,31; 69,39 „ 8,12; 8,15 „ 22,71% (OAB)

Hydrolyse von Vanderosid. 100 mg Vanderosid wurden in 5 cm³ Methanol und 5 cm³ 0,1-n. H_2SO_4 25' unter Rückfluss gekocht. Aufarbeitung nach früherer Vorschrift⁴²) gab total 78,7 mg rohes Genin (davon 58,2 mg Krist. aus Wasser, Smp. 130°) sowie 25,6 mg rohen Zuckersirup. Letzterer gab nach Destillation im Molekularkolben bei 0,02 Torr u. 90° Badtemperatur 23,6 mg Destillat. Es wurde in wenig Äther-Pentan der Reihe nach geimpft mit D-Sarmentose, D-Cymarose und D-Diginose. Nur die letzte Impfung war erfolgreich und gab Nadeln, Smp. 65–77°. Umkristallisieren zur Analyse gab 14,3 mg kantige Nadeln, Smp. 70–76°, $[\alpha]_D^{25} = +63,7^\circ \pm 3^\circ$ ($c = 0,80$ in Wa nach 5–18 Std.).

$C_7H_{14}O_4$ (162,18) Ber. C 51,84 H 8,70% Gef. C 51,74 H 8,95%

Die Mischprobe mit D-Diginose schmolz bei 71–75°.

Periplogenin aus Vanderosid. Die 20,5 mg amorphes Genin gaben aus Me-Ac 7,0 mg Kristalle vom Doppel-Smp. 139–142°/230–232°. Sie wurden mit den direkt gewonnenen Kristallen (58,2 mg) vereinigt. Zusammen aus Me-Ac 63,1 mg dicke, kurze Säulen mit meist dreifachem Smp. (allotrope Umwandlungen) 138–141°/199–201°/230–232°, $[\alpha]_D^{25} = +25,4^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,18$ in Me). Trocknung 5 Std. bei 0,01 Torr und 100° über P_2O_5 im Schweinchen. Gewichtsverlust 3,42%.

$C_{23}H_{34}O_5$ (390,50) Ber. C 70,74 H 8,78 O 20,48%

$C_{23}H_{34}O_5 + \frac{1}{2}H_2O$ (399,51) „ „ 69,14 „ 8,83 „ 22,03%

Gef. „ 69,12 „ 9,07 „ 22,05% (OAB)

⁵⁹) Smp. und Kristallform waren merklich von der Kristallisationsgeschwindigkeit und von der Erhitzungsart abhängig.

Nach Misch-Smp., Papierchromatogramm (Fmd: Be-Chf-(7:5)) und Farbreaktionen identisch mit authentischem Periplogenin.

3-O-Acetyl-periplogenin aus Vanderosid. 31 mg Periplogenin aus Vanderosid wie oben acetyliert gaben 32,6 mg neutrales Rohprodukt. Aus Me-Ae 27,6 mg Kristalle, Smp. 200–210°. Umkristallisieren aus Me-Ae, dann aus An-Ae gab 18 mg farblose Kristalle, Smp. 217–221°, $[\alpha]_D^{25} = + 29,2^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,36$ in Me), $[\alpha]_D^{35} = + 45,2^\circ \pm 1,5^\circ$ ($c = 1,58$ in Chf).

$C_{25}H_{36}O_6$ Ber. C 69,42 H 8,39 O 22,19%
(432,54) Gef. „ 69,34 „ 8,50 „ 21,91% (OAB)

Misch-Smp. mit authentischem Material ohne Depression, auch die Laufstrecken im Papierchromatogramm waren gleich. System Fmd-An-(1:3): Be.

Sarmentocymarin (Glykosid D) aus Strophanthus Vanderijstii. Aus Me-Ae sechseckige längliche Tafeln, Smp. 127–133° oder Nadeln mit rhomboidischem oder sechseckigem Querschnitt, meist gerade abgeschnitten, Smp. 149–155°, zuweilen mit Doppel-Smp. 149–155°/194–208°. Aus An-Ae nach Impfen mit hochschmelzender Form regelmässige Kristalle, Smp. 198–200°, $[\alpha]_D^{25} = - 18,9^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,08$ in Me).

$C_{30}H_{46}O_8$ (534,67) Ber. C 67,39 H 8,67% Gef. C 67,19 H 8,80% (OAB)

Misch-Smp. mit der hochschmelzenden Form von Sarmentocymarin ohne Depression. Auch die Farbreaktionen mit 84-proz. H_2SO_4 sowie die Laufstrecken im Papierchromatogramm (Tab. 2) waren genau gleich. Das UV.-Spektrum in Alkohol zeigte nur ein Maximum bei 218 $m\mu$ ($\log \epsilon = 4,22$) ber. auf $C_{30}H_{46}O_8 + H_2O$.

4',11-Di-O-acetyl-sarmentocymarin aus Strophanthus Vanderijstii. 26 mg Sarmentocymarin aus S. Vanderijstii wurden wie oben acetyliert. Das Rohprodukt (27,5 mg) gab aus Ae-Pe 18,2 mg unregelmässige, kurze, einseitig flach zugespitzte Stäbchen, Smp. 215–216°. Nach Umkristallisieren aus Me-Wasser in der Hitze²⁵) Smp. 217–219°, $[\alpha]_D^{25} = - 24,1^\circ \pm 1,5^\circ$ ($c = 1,44$ in Chf).

$C_{34}H_{50}O_{10}$ (618,74) Ber. C 65,99 H 8,15% Gef. C 65,38 H 8,16% (OAB)

Misch-Smp. mit authentischem Material ohne Depression. Auch die Farbreaktionen mit 84-proz. H_2SO_4 waren gleich, ebenso die Laufstrecken im Papierchromatogramm, System: Fmd-An-(1:3): Be.

Saure Hydrolyse. 200 mg Sarmentocymarin aus S. Vanderijstii wurden in 10 cm³ Methanol und 10 cm³ 0,1-n. H_2SO_4 25' unter Rückfluss gekocht. Aufarbeitung nach früherer Vorschrift⁴⁹) gab 137,2 mg rohes Genin (davon 132,4 mg direkt aus Wasser kristallisiert) und 43,1 mg rohen Zuckersirup. Letzterer gab 35,2 mg destilliertes Material. Dieses wurde in abs. Ae-Pe der Reihe nach mit D-Cymarose, L-Oleandrose, D-Diginose und D-Sarmentose geimpft. Nur die letzte Impfung war erfolgreich und gab 32,6 mg Kristalle, Smp. 60–64°. Umkristallisieren gab 25,5 mg Nadeln, Smp. 72–76°, $[\alpha]_D^{25} = + 14,7^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,14$ in Wasser nach 14–18 Std.).

$C_7H_{14}O_4$ (162,18) Ber. C 51,84 H 8,70% Gef. C 51,78 H 8,90% (OAB)

Identifizierung des Sarmentogenins. Das rohe Genin gab aus Alk 123 mg farblose scharfkantige Kristalle, Smp. 265–267° (Zers.), $[\alpha]_D^{25} = + 15,7^\circ \pm 3^\circ$ ($c = 0,880$ in 80-proz. Alk).

$C_{23}H_{34}O_5$ (390,50) Ber. C 70,74 H 8,78% Gef. C 70,68; 70,97 H 8,84; 8,89% (OAB) (A. P.)

Authentisches Sarmentogenin und die Mischprobe schmolzen gleich. Auch die Farbreaktionen mit 84-proz. sowie konz. H_2SO_4 waren gleich, ebenso die Laufstrecken im Papierchromatogramm, System Fmd: Chf und Fmd: Be-Chf-(7:5).

3,11-Di-O-acetyl-sarmentogenin. 31 mg Sarmentogenin aus S. Vanderijstii wurden wie oben acetyliert. Das Rohprodukt (41,0 mg) liess sich erst nach Chromatographie an Al_2O_3 kristallisieren. Aus An-Ae 21,6 mg verfilzte Nadeln, Smp. 150–166°, $[\alpha]_D^{25} = + 5,4^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,37$ in Chf). Die Mischprobe mit authentischem Material schmolz gleich.

3,11-Di-O-benzoyl-sarmentogenin. 30 mg Sarmentogenin aus S. Vanderijstii wurden wie oben benzyliert. Das Rohprodukt (52,9 mg) gab aus Me-Ae 44,6 mg Kristalle.

Nach dreimaligem Umkristallisieren aus An-Ae und Me 34.7 mg Kristalle, Smp. 280–283°. $[\alpha]_D^{25} = +7.0^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1.35$ in Chf).

Die Mischprobe mit authentischem Material schmolz ebenso. Auch die Farbreaktionen mit konz. H_2SO_4 waren gleich.

Identifizierung von Glykosid DII als Odorosid H. Da es nicht gelang, das Glykosid DII völlig rein zu erhalten, wurde es als Dibenzoylderivat isoliert. 10 mg Präparat von Smp. 226–228° von Verteilung V, das ca. 80% D II und ca. 20% E enthielt, wurden in 0.5 cm³ abs. Pyridin gelöst und bei 0° mit 0.07 cm³ Benzoylchlorid versetzt. Weitere Verarbeitung wie oben gab 19.3 mg neutrales Rohprodukt, das an 0.4 g Al_2O_3 chromatographiert wurde. Die mit Be-Ae, Ae, Ae-Chf und Chf eluierten Anteile (12.6 mg) gaben aus Me-Ae 8.9 mg Kristalle, Smp. zwischen 302 u. 310°. Umkristallisieren lieferte 5.7 mg analysenreines Material, Smp. 307–308°, $[\alpha]_D^{25} = +56.8^\circ \pm 3^\circ$ ($c = 0.72$ in Chf).

$C_{44}H_{54}O_{10}$ (742.87) Ber. C 71.13 H 7.33% Gef. C 70.89 H 7.75% (OAB)

Authentisches Vergleichsmaterial²⁸) zeigte Smp. 307–308°, $[\alpha]_D^{25} = +56.8^\circ \pm 1^\circ$ ($c = 2.19$ in Chf). Die Mischprobe schmolz gleich, auch die Farbreaktionen mit konz. H_2SO_4 waren gleich, ebenso die IR.-Spektren in CH_2Cl_2 ²⁷).

Kwangosid (Glykosid E). Aus Me-Ae farblose verwachsene Kristalle, Smp. 212–217°, $[\alpha]_D^{25} = -9.4^\circ \pm 1.5^\circ$ ($c = 1.63$ in Chf).

$C_{30}H_{46}O_8$ Ber. C 67.39 H 8.67 $-OCH_3$ 5.80%
(534.37) Gef. „ 67.27; 67.26 „ 8.90; 8.81 „ 6.73 (OAB) (A. P.)

Keller-Kiliani-Reaktion: positiv. Papierchromatographische Laufstrecke, Farbreaktionen und UV.-Absorptionsspektrum siehe Theoret. Teil. Biolog. Prüfung siehe frühere Mitteilung²⁹).

4'-O-Acetyl-kwangosid. 27.7 mg Kwangosid wie oben acetyliert und gaben 32.3 mg neutrales Rohprodukt. Dieses lieferte nach Chromatographie an Al_2O_3 26.0 mg farblosen Schaum, $[\alpha]_D^{25} = -5.9^\circ \pm 3^\circ$ ($c = 0.67$ in Chf), der bisher nicht kristallisierte.

Hydrolyse von Kwangosid. 38.9 mg Kwangosid wurden in 2 cm³ Methanol und 2 cm³ 0.1-n. H_2SO_4 25' unter Rückfluss gekocht. Die Aufarbeitung wie oben gab 21.9 mg rohes Genin und 5.5 mg rohen Zuckersirup. Letzterer gab 4.8 mg farbloses Destillat und aus Ae-Pe bei 0° nach Impfen mit D-Diginose 4.7 mg Kristalle, Smp. 74–77°, $[\alpha]_D^{25} = +64.5^\circ \pm 5^\circ$ ($c = 0.42$ in Wasser nach 4 Std. konstant).

Nach Misch-Smp. und Papierchromatogramm identisch mit authentischer D-Diginose.

Identifizierung des Sarmantogenins aus Kwangosid. Die 21.9 mg rohes Genin gaben aus Me-Ae 13.3 mg Stäbchen, Smp. 258–266°, $[\alpha]_D^{25} = +18.0^\circ \pm 3^\circ$ ($c = 0.66$ in Me). Nach Misch-Smp., Farbreaktionen mit konz. H_2SO_4 und Papierchromatogramm identisch mit authentischem Sarmantogenin.

3,11-Di-O-benzoyl-sarmantogenin aus Kwangosid. 13.3 mg Sarmantogenin aus Kwangosid wurden wie oben benzyliert. Das Rohprodukt (38.6 mg) wurde an 1 g Al_2O_3 chromatographiert. Die Raymond-positiven Anteile (15 mg) gaben aus Me-Ae 12 mg Kristalle, Smp. 284–288°, $[\alpha]_D^{25} = +6.1^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 0.945$ in Chf). Authentisches Material und die Mischprobe schmolzen gleich, auch die Farbreaktionen mit konz. H_2SO_4 waren gleich.

Emicymarin (Glykosid F) aus S. Vanderijstii. Aus Me-Ae farblose Kristalle, Smp. 160–162°, aus Wasser verfilzte Nadeln mit Doppel-Smp. 152–155°/200–203°, $[\alpha]_D^{25} = +10.3^\circ \pm 1^\circ$ ($c = 1.9$ in Chf).

$C_{30}H_{46}O_9$ Ber. C 65.43 H 8.42 $-OCH_3$ 5.64%
(550.67) Gef. „ 65.58 „ 8.41 „ 5.77% (OAB)

Authentisches Emicymarin sowie die Mischprobe schmolzen gleich. Auch die Farbreaktionen mit 84-proz. H_2SO_4 sowie die Laufstrecken im Papierchromatogramm waren gleich.

2',4'-Di-O-acetyl-emicymarin aus S. Vanderijstii. 20.3 mg Emicymarin aus S. Vanderijstii wurden wie oben acetyliert. Das Rohprodukt (22.0 mg) gab aus An-Ae 13.2 mg farblose sechseckige Plättchen, Smp. 278–280°, $[\alpha]_D^{25} = +26.8^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 0.89$ in Chf).

$C_{34}H_{50}O_{11}$ (634.74) Ber. C 64.74 H 7.99% Gef. C 64.48 H 8.12% (OAB)

Authentisches Material und die Mischprobe schmolzen gleich.

Desarosid (Glykosid FII) aus *S. Vanderijstii*. Aus An-Ae, Me-Ae oder reinem Me verfilzte Nadeln, Smp. 250–252°, $[\alpha]_D^{25} = -10,7^\circ \pm 1^\circ$ ($c = 1,79$ in Chf); $[\alpha]_D^{25} = +5,4^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,25$ in Me).

$C_{30}H_{44}O_9$	(548,65)	Ber. C 65,67	H 8,08	O 26,25	—OCH ₃ 5,66%
$C_{30}H_{44}O + 0,5 H_2O$	(557,66)	Ber. „ 64,62	„ 8,13	„ 27,25	„ 5,57%
Gef. C 64,47; 64,24 (OAB); 64,36 (A. P.)		H 8,35; 8,19 (OAB); 8,38 (A. P.)			
„ O 27,01 (OAB); —OCH ₃ 5,87% (OAB); Gewichtsverlust 1,42; 2,09; 0,96; 1,70%					

Authentisches Material⁶⁰) schmolz unter gleichen Bedingungen bei 252–254°; Misch-Smp. ohne Depression. Auch die UV.-Spektren (Fig. 12), die Farbreaktionen mit 84-proz. H₂SO₄ und die Laufstrecken im Papierchromatogramm waren genau gleich.

2',4'-Di-O-acetyl-desarosid aus *S. Vanderijstii*. 28 mg Desarosid (FII) aus *S. Vanderijstii* wurden wie oben acetyliert. Das neutrale Rohprodukt (36,6 mg) gab aus Me-Ae 23,6 mg farblose dünne Plättchen, Smp. 224–225° oder Doppel-Smp. 228°/236°, $[\alpha]_D^{25} = -5,7^\circ \pm 1,5^\circ$ ($c = 1,73$ in Chf). Gewichtsverlust bei Trocknung 0,47; 0,0; 2,62%.

$C_{34}H_{48}O_{11}$	(632,72)	Ber. C 64,54	H 7,65%
$C_{34}H_{48}O_{11} + H_2O$	(650,74)	„ „ 62,75	„ 7,75%
Gef. „ 63,00; 62,69; 63,90		„ 8,18; 7,80; 8,27%	
		(OAB; OAB; A. P.)	

Authentisches 2',4'-Di-O-acetyl-desarosid⁶¹) schmolz unter gleichen Bedingungen bei 235–238°, die Mischprobe ebenso. Auch die Farbreaktionen mit 84-proz. und konz. H₂SO₄ waren gleich.

Nochmaliges Umkristallisieren aus An-Ae gab die hochschmelzende Form vom Smp. 274–275°. Trocknung zur Analyse mit Einwaage im Schweinchen gab 3,39% und 1,81% Gewichtsverlust.

Gef. C 64,28 H 7,76 O 27,80% (OAB)

Sarnovid (Glykosid G) aus *S. Vanderijstii*. Aus Me-Ae farblose kurze Säulen oder sechseckige Plättchen, Doppel-Smp. 149–154°/220–222°, $[\alpha]_D^{25} = +8,6^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,24$ in Me); $[\alpha]_D^{25} = +5,1^\circ \pm 1^\circ$ ($c = 1,88$ in Chf). Gewichtsverlust bei Trocknung 7,76; 5,61%.

$C_{30}H_{46}O_9$	(550,67)	Ber. C 65,43	H 8,42	—OCH ₃ 5,64%
Gef. „ 65,47; 65,41		„ 8,29; 8,40	„ 5,75%	(OAB; A. P.)

Authentisches Material sowie die Mischprobe schmolzen gleich. Auch die Farbreaktionen mit 84-proz. und konz. H₂SO₄ waren gleich, ebenso die Laufstrecken im Papierchromatogramm. Das UV.-Absorptionsspektrum in Alkohol zeigte nur ein Maximum bei 218 mμ, $\log \epsilon = 4,20$, ber. auf $C_{30}H_{46}O_9 + 2H_2O$.

2',4',11-Tri-O-acetyl-sarnovid. 30 mg Sarnovid aus *S. Vanderijstii* wurden wie oben acetyliert. Das Rohprodukt (40,9 mg) gab aus Me-Ae 28,5 mg farblose vierkantige Stäbchen, Smp. 280–283°, $[\alpha]_D^{25} = +2,0^\circ \pm 1,5^\circ$ ($c = 1,59$ in Chf). Gewichtsverlust bei Trocknung 0,31%.

$C_{36}H_{52}O_{12}$ (676,78) Ber. C 63,89 H 7,74% Gef. C 63,63 H 7,80% (OAB)

Authentisches Tri-O-acetyl-sarnovid und die Mischprobe schmolzen gleich, auch die Farbreaktionen mit 84-proz. und konz. H₂SO₄ waren gleich.

Hydrolyse. 210 mg Sarnovid aus *S. Vanderijstii* wurden wie früher beschrieben⁶²) gespalten und gaben 124,6 mg rohes Genin und 65,8 mg rohen Zuckersirup. Letz-

⁶⁰) O. Schindler³⁰) fand Smp. 265–268° und $[\alpha]_D^{25} = +6,7^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 0,98$ in Me). Der Smp. ist von der Art des Erhitzens und von der Kristallgröße abhängig.

⁶¹) O. Schindler³⁰) fand Smp. 248–250° und $[\alpha]_D^{25} = -4,8^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,1$ in Chf). Der Smp. ist von der Art des Erhitzens und von der Kristallgröße abhängig.

⁶²) A. Rheiner, A. Hunger & T. Reichstein, Helv. **35**, 687 (1952).

terer enthielt noch etwas Genin, das nach Aufnehmen in wenig Wasser durch Ausschütteln mit Chf-Alk-(9:1) entfernt wurde. Der regenerierte Sirup (55 mg) gab aus An-Ac (Impfen) 26,2 mg krist. Digitalose, Smp. 105–109°, $[\alpha]_D^{25} = +103^\circ \pm 3^\circ$ ($c = 1$ in Wasser nach 15 Std.).

$C_7H_{14}O_5$ (178,18) Ber. C 47,18 H 7,92% Gef. C 46,95 H 8,13% (OAB)

Misch-Smp. mit authentischer D-Digitalose: 107–109°.

Die insgesamt 135 mg rohes Genin gaben aus Me-Ac 99 mg flache Stäbchen, Smp. 255–260°, $[\alpha]_D^{25} = +27,0^\circ \pm 4^\circ$ ($c = 0,48$ in Me).

$C_{23}H_{34}O_5$ (390,50) Ber. C 70,74 H 8,78% Gef. C 70,99 H 9,04% (OAB)

Authentisches Sarmentogenin und die Mischprobe schmolzen bei 267–269°. Auch die Farbreaktionen mit 84-proz. und konz. H_2SO_4 waren gleich, ebenso die Laufstrecken im Papierchromatogramm, System Fmd:Chf.

3,11-Di-O-acetyl-sarmentogenin. 25 mg obiges Genin wurden wie oben acetyliert. Das Rohprodukt (30,8 mg) gab aus Me-Ac (Impfen) 25,3 mg feine, buschelig verwachsene Nadeln, Smp. 151–165°, $[\alpha]_D^{25} = +6,4^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1$ in Chf).

Misch-Smp. mit authentischem Material: 153–167°.

Die Mikroanalysen wurden teils im Mikrolabor (Leitung E. Thommen) unseres Instituts (OAB), teils bei Herrn A. Peisker, Brugg (A. P.) ausgeführt.

Zusammenfassung.

Die Beschaffung und die Analyse der Samen von *Strophanthus Vanderijstii Staner* werden beschrieben. Nach Fermentierung liessen sich im Ae- und im Chf-Extrakt durch Papierchromatographie insgesamt 19 *Raymond*-positive Stoffe nachweisen. Von diesen wurden 8 in Kristallen (davon DII nur als Derivat rein) isoliert. Fünf davon (D, DII, F, FII und G) liessen sich mit den bekannten Glykosiden Sarmentocymarin, Odorosid H, Emicymarin, Desarosid und Sarnovid identifizieren. Die drei anderen (α , C und E) waren neu und wurden als Digistrosid, Vanderosid und Kwangosid bezeichnet. Auf Grund hydrolytischer Spaltung kommt ihnen folgender Bau zu: Digistrosid = Digitoxigenin + Sarmentose (nur papierchromatographisch erschlossen), Vanderosid = Periplogenin + D-Diginose, Kwangosid = Sarmentogenin + D-Diginose. Ein weiteres neues Glykosid (A) konnte nur in amorpher, aber papierchromatographisch reiner Form isoliert werden; die Spaltung gab Periplogenin und D-Sarmentose. Ein fünftes neues Glykosid (B) konnte nicht rein erhalten werden. Nach der Untersuchung von Konzentraten lag 11-Dehydro-sarmentocymarin vor. Die nicht in reiner Form isolierten Stoffe α II und β dürften nach Papierchromatographie mit den Odorosiden A und B identisch sein. Die hydrolytische Spaltung von Konzentraten steht damit in Einklang. Für die nur papierchromatographisch nachgewiesenen 6 Stoffe α I, CII, DI, DIII, EII und H werden hypothetische Formeln vorgeschlagen. Ein neunzehnter Stoff, EI, der auch nur in Spuren vorkam, zeigte im Papierchromatogramm eine Laufstrecke wie 16-Anhydro-strospesid.

Der Chf-Alk-(2:1)-Extrakt wurde bisher nur im Papierchromatogramm geprüft. Danach enthielt er noch etwas G, ferner H sowie mindestens 3 weitere *Raymond*-positive Stoffe J, K und L.

Hauptglykoside von *S. Vanderijstii* sind: Vanderosid (C), Sarmetocymarin (D), Kwangosid (E), Emicymarin (F), Desarosid (FII) und Sarnovid (G). Eine solche Kombination ist bisher noch in keiner andern *Strophanthus*-Art angetroffen worden.

Curriculum vitae

Am 9. Oktober 1927 wurde ich, *Heinz Felix Lichti*, in Zürich geboren. Meine Eltern sind Henri Theodor Lichti, Zahntechniker, von Winterthur (Kt. Zürich) und Johanna Pauline Luise, geb. Elch. Ich bin Bürger von Winterthur und habe die schweizerische Staatsangehörigkeit.

Im Dezember 1930 übersiedelte meine Familie nach Basel. Hier besuchte ich von 1934 bis 1938 die Primarschule und anschliessend das Humanistische Gymnasium. Im Frühjahr 1946 bestand ich die Maturitätsprüfung Typ A.

Vom Sommersemester 1946 bis zum Wintersemester 1948/49 studierte ich an der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel und arbeitete während dieser Zeit in der Anstalt für Anorganische Chemie unter der Leitung von Herrn Prof. H. Erlenmeyer. Die anorganisch-chemischen Studien schloss ich im Februar 1949 mit dem Vorexamen in anorganischer und analytischer Chemie ab. Im Sommersemester 1949 immatrikulierte ich mich für die Dauer eines Jahres an der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Tübingen und besuchte dort das Praktikum in physikalischer Chemie unter der Leitung von Herrn Prof. G. Kortüm und das zoologische Praktikum unter der Leitung von Herrn Prof. A. Kühn. Seit dem Sommersemester 1950 bin ich wieder an der Universität Basel immatrikuliert. Bis zum Frühjahr 1952 besuchte ich das organisch-chemische Praktikum unter der Leitung der Herren Prof. T. Reichstein, C. Grob und M. Brenner und das Färbereipraktikum unter der Leitung von Herrn Prof. R. Wizinger. Im Sommersemester 1952 war ich vom Besuch der Vorlesungen und Kurse dispensiert.

Nach Bestehen des Vorexamens in organischer Chemie und desjenigen in Farbstoffchemie im November, bzw. Dezember 1952 begann ich unter Anleitung von Herrn Prof. T. Reichstein die vorliegende

Dissertationsarbeit. Der erste Teil ist im wesentlichen seit dem Herbst 1953 abgeschlossen, der zweite Teil wurde im Frühjahr 1955 beendet.

Seit dem April 1955 bin ich als Assistent an der Organisch-chemischen Anstalt der Universität Basel angestellt und mit der Leitung des organisch-chemischen Praktikums betraut.

Meine Studienfächer waren: Chemie als Hauptfach und Mineralogie, physikalische Chemie und Zoologie als Nebenfächer. In den Nebenfächern habe ich die Teilexamina zum Doktorexamen bestanden, und zwar dasjenige in Mineralogie im Juni 1951, das in physikalischer Chemie im Mai 1954 und das Zoologieexamen im Januar 1956.

Die folgenden Herren Professoren und Privatdozenten waren meine akademischen Lehrer:

an der Universität Basel: W. Altwegg, M. Brenner, P. Buchner, H. Dahn, H. Erlenmeyer, J. Gantner, M. Geiger-Huber, C. Grob, E. Handschin, H. Hediger, P. Huber, W. Kuhn, H. Labhart, E. Miescher, A. Portmann, T. Reichstein, M. Reinhard, H. Reinhard, E. Schlittler, A. Speiser, Ch. Tamm und R. Wizinger,

an der Universität Tübingen: K. Dimroth, R. Huisgen, G. Kortüm, A. Kühn, H. Peters, P. Walden und G. Wittig.

Ihnen allen danke ich für die Ausbildung, die ich genossen habe.

